

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

**Quantitative UV/Vis-spektroskopische  
Untersuchungen mit Rhodiumkomplexen  
in der homogenen Katalyse**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Anja König

geboren am 27.06.1986 in Güstrow

Rostock, 2016

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Januar 2011 bis Januar 2016 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock unter der Anleitung von Prof. Dr. Detlef Heller angefertigt.

**Gutachter:**

1. Gutachter:  
Prof. Dr. Detlef Heller  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
2. Gutachter:  
Prof. Dr. Ralf Ludwig  
Institut für Chemie, Universität Rostock

**Datum der Einreichung:** 19.02.2016

**Datum der Verteidigung:** 31.05.2016

## **Selbstständigkeitserklärung**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 29. Januar 2016

Anja König



## **Danksagung**

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Detlef Heller für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, das spannende und vielseitige Thema, die konstruktiven Anregungen und kritischen Diskussionen und die umfassende Betreuung.

Ebenfalls sehr dankbar bin ich Dr. Christian Fischer und PD Dr. Richard Thede von der Universität Greifswald für die Unterstützung bei kinetischen und mathematischen Problemen, die gute Einarbeitung in das Thema und ihre Unermüdlichkeit mir meine Fragen zu beantworten.

Carmen Selle danke ich für die gute, gewissenhafte und produktive Zusammenarbeit bei den UV/Vis-Versuchen und Dr. Hans Joachim Drexler für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen. Der gesamten Arbeitsgruppe Heller möchte ich Danke für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre sagen. Dazu gehörten und gehören Antje Meißner, Christina Kohrt, Christian Fischer, Carmen Selle, Cornelia Pribbenow, Hans-Joachim Drexler, Moritz Horstmann und Saskia Möller.

Für die Analyse zahlreicher Proben danke ich der analytischen Abteilung des LIKAT. Besonders hervorheben möchte ich PD Dr. Wolfgang Baumann für die Zusammenarbeit bei Fragestellungen zur NMR-Spektroskopie und die Durchführung vielzähliger Sondermessungen.

Herzlich möchte ich mich auch bei meinen Freunden, die mich das Studium und die Promotion über begleitet haben, bedanken. Danke für die vielen Stunden der Erheiterung und Entspannung als Abwechslung zur Arbeit, aber auch eure Geduld und euer Verständnis.

Aber der größte Dank geht an meine Familie für ihre Unterstützung, das Vertrauen und den liebevollen Rückhalt.

Vielen Dank



## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen an Rhodiumkomplexen, welche in der homogenen Katalyse Anwendung finden.

Zunächst wurden Stabilitätskonstanten von Rhodium-Aromatenkomplexen in Methanol bestimmt. Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigte sich, dass mit Arylhalogeniden eine oxidative Addition am Rhodiumkomplex stattfindet. Ausgewählte Produkte der oxidativen Addition wurden charakterisiert und ihr Einsatz als Katalysator für die C-C-Kupplung getestet.

Des Weiteren wurde die Geschwindigkeit der Ligandensubstitution von neutralen Zweikernkomplexen des Typs  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  durch Bisphosphane zum Komplextyp  $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  bestimmt. Die Bildung einer bei dieser Reaktion auftretenden Spezies, ein ungewöhnlicher einkerniger, fünffach koordinierter Komplex, wurde ebenfalls quantifiziert.

Abschließend wurden verschiedene Lösungsansätze für eine allgemeine Methode entwickelt, um die vier Geschwindigkeitskonstanten zweier vorgelagerter Gleichgewichte, der üblichen Reaktionssequenz in einem Selektionsprozess, zu bestimmen.

## Abstract

This thesis reports UV/Vis-spectroscopic investigations into rhodium bisphosphane complexes which are applied in homogeneous catalysis.

First the stability constants of some rhodium arene complexes in methanol were determined. When the coordinated arene was an aryl halide, its oxidative addition to rhodium took place. Selected products of the oxidative addition were characterized and tested as catalysts in C-C bond formation reactions.

Furthermore the rate of the *in situ* ligand-exchange of neutral dinuclear rhodium complexes of the type  $[\text{Rh}(\text{bisphosphane})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  was determined. The formation of a novel unexpected pentacoordinated rhodium species was also quantified.

Finally several approaches were investigated in order to develop a general method for the determination of the four rate constants in two preequilibria which are characteristic for the reaction sequence in a selection process.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>In der Arbeit verwendete Bisphosphanliganden</b>	<b>xv</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Kinetische und mechanistische Untersuchungen in der homogenen Katalyse .....	1
1.2 Verschiedene Rhodiumkomplex-Typen: Vom Präkatalysator bis zur aktiven Spezies.....	1
1.3 Spektroskopie in der homogenen Katalyse .....	3
1.3.1 Allgemeine Einführung zur Spektroskopie.....	3
1.3.2 UV/Vis-Spektroskopie .....	4
1.4 Zielstellung dieser Arbeit .....	6
<b>2 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zur Bildung und Stabilität von Rhodium-Aromatenkomplexen</b>	<b>7</b>
2.1 Allgemeine Einführung zu Rhodium-Aromatenkomplexen .....	7
2.2 Methodik zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Rhodium-Aromatenkomplexen .....	9
2.3 Ergebnisse weiterer Untersuchungen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Rhodium-Aromatenkomplexen.....	11
2.3.1 Charakterisierung der Rhodium-Aromatenkomplexe.....	12
2.3.2 Bestimmung weiterer Stabilitätskonstanten von Rhodium-Aromatenkomplexen durch Titration.....	14
2.3.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung und der Dissoziation der Rhodium-Aromatenkomplexe .....	16
2.3.4 Rhodium-Aromatenkomplexe mit Arylhalogeniden .....	18
2.4 Zusammenfassende Betrachtungen .....	20
<b>3 Die oxidative Addition von Arylhalogeniden an kationische Rhodium-Bisphosphankomplexe als Vorstufe für eine C-C-Bindungsbildung</b>	<b>21</b>
3.1 Allgemeine Einführung zur oxidativen Addition und C-C-Bindungsbildung .....	21
3.2 Bildung und Charakterisierung der Komplexe der oxidativen Addition .....	26
3.3 Einsatz der Komplexe in der C-C-Bindungsbildung .....	33
3.4 Produktinhibierung bei der C-C-Bindungsbildung .....	39
3.5 Zusammenfassende Betrachtungen .....	41

<b>4</b>	<b>Quantitative UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zur <i>in situ</i> Synthese <math>\mu_2</math>-Chloro-verbrückter Rhodium-Neutralkomplexe</b>	<b>43</b>
4.1	Allgemeine Einführung.....	43
4.2	Bildung der $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Rhodium-Bisphosphan-Neutralkomplexe aus einem Diolefinprekursor durch zweifachen Ligandenaustausch.....	44
4.2.1	Das Gleichgewicht zwischen $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit $[\text{Rh}_2(\text{PP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ als unerwartete Nebenreaktion am Beispiel des Liganden BINAP.....	46
4.2.2	Austausch des ersten Diolefinliganden – Umsetzung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit dem Bisphosphanliganden BINAP .....	48
4.2.3	Austausch des zweiten Diolefinliganden – Umsetzung des Komplexes $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ mit dem Bisphosphanliganden BINAP .....	51
4.2.4	Zusammenfassung der drei Teilreaktionen für die Bildung des Rhodium-Bisphosphan-Neutralkomplexes $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ .....	53
4.2.5	Untersuchungen mit weiteren Liganden.....	54
4.3	Bildung von fünffach koordinierten Rhodiumkomplexen.....	56
4.3.1	Quantifizierung der Bildung der einkernigen, fünffach koordinierten Rhodiumkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$ .....	56
4.4	Zusammenfassende Betrachtungen.....	63
<b>5</b>	<b>Quantitative Untersuchungen der vorgelagerten Gleichgewichte bei der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine mit kationischen Rhodiumkomplexen</b>	<b>65</b>
5.1	Einführung .....	65
5.1.1	Allgemeine Einführung und Zielstellung .....	65
5.1.2	Vorstellung des literaturbekannten Modells zur kinetischen Analyse der asymmetrischen Hydrierung.....	69
5.2	Geschlossener Lösungsansatz zur Bestimmung der gesuchten Geschwindigkeitskonstanten .....	72
5.3	Bestimmung der Extinktionskoeffizienten aller beteiligten Spezies zur Auswertung über Konzentrations-Zeit-Daten.....	74
5.3.1	Einführende Betrachtungen.....	74
5.3.2	Extinktionskoeffizienten des prochiralen Olefines und des Solvenskomplexes .....	74
5.3.3	Extinktionskoeffizienten der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe .....	75
5.3.4	Zusammenfassung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten .....	83

5.4	Ermittlung der gesuchten Geschwindigkeitskonstanten durch vier linear unabhängige Bestimmungsgleichungen.....	83
5.4.1	Einführende Betrachtungen .....	83
5.4.2	Bestimmung des Verhältnisses der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe $K_{\text{dia}}$ .....	84
5.4.3	Bestimmung der Summe der Bildungsgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{hin}}$ der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe .....	84
5.4.4	Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung bei der Bildung der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe .....	86
5.4.5	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe $k_{-1}$ und $k_{-2}$ durch Zugabe eines Komplexbildners .....	89
5.4.6	Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten $K_{\text{tot}}$ .....	95
5.5	Zusammenfassende Betrachtungen .....	96
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>98</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>101</b>
7.1	Experimenteller Teil.....	101
7.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien.....	101
7.1.2	Analysenmethoden.....	102
7.1.3	Synthese und Charakterisierung der in der Arbeit dargestellten Komplexe...	104
7.1.4	Durchführung der NMR-Experimente .....	107
7.1.5	Durchführung der UV/Vis-Experimente .....	114
7.1.6	Durchführung der Experimente zur C-C-Bindungsbildung.....	125
7.1.7	Kristallographische Daten.....	127
7.2	Ergänzende Abbildungen .....	130
7.2.1	Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 2 .....	130
7.2.2	Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 3 .....	141
7.2.3	Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 4 .....	148
7.2.4	Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 5 .....	152
7.3	Ergänzende Schemata .....	165
7.3.1	Ergänzende Schemata zu Kapitel 3 .....	165
7.4	Ergänzende Tabellen .....	167
7.4.1	Ergänzende Tabellen zu Kapitel 2 .....	167
7.4.2	Ergänzende Tabellen zu Kapitel 3 .....	168

7.5 Mathematische Herleitungen .....	172
7.5.1 Mathematische Herleitungen zu Kapitel 4 .....	172
7.5.2 Mathematische Herleitungen zu Kapitel 5 .....	187
<b>8 Literaturverzeichnis</b>	<b>207</b>

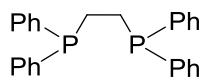
## Abkürzungsverzeichnis

[A]	Konzentrationsangabe des Stoffes A
AMe	( <i>Z</i> )-2- <i>N</i> -Acetylaminozimtsäuremethylester
ATR	Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
BAr <sup>F</sup>	Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat
BAr <sup>Cl</sup>	Tetrakis(3,5-bis(trichloro)phenyl)borat
<sup>t</sup> BisP*	1,2-Bis-( <i>tert</i> -butyl-methylphosphino)-butan
Bu	Butyl
c	Konzentration
COD	( <i>Z,Z</i> )-1,5-Cyclooctadien
$\delta$	chemische Verschiebung
d	Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIOP	2,3-( <i>O</i> )-Isopropyliden-2,4-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
E	Solvenskomplex
$E_{\lambda}$	Extinktion
EA	Elementaranalyse
ES	Katalysator-Substrat-Komplex
Et	Ethyl
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
GC	Gaschromatographie
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence (heteronucleare Korrelationsspektroskopie)
HP-FTIR	High Pressure Fourier-Transform-Infrared (Hochdruck Fourier-Transform-Infrarot)
<i>i</i>	iso
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante

JosiPhos	1-(2-(Diphenylphosphino)ferrocenyl)ethyldicyclohexylphosphan
$K_i$	Stabilitätskonstante
$k_i$	Geschwindigkeitskonstante
$k_i'$	Pseudogeschwindigkeitskonstante
$l$	Schichtdicke
$\lambda$	Wellenlänge
m	Multiplett
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
NBD	Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (Norbornadien)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
OH	Hydroxid
PC	Propylencarbonat
Ph	Phenyl
Ph- $\beta$ -Glup	4,6-O-(R)-Benzyliden-2,3-O-bis(diphenylphosphino)- $\beta$ -D-glucopyranosid
PhB(OH) <sub>2</sub>	Phenylboronsäure
PhLi	Phenyllithium
PhMgBr	Phenylmagnesiumbromid
PP	Bisphosphanligand
ppm	parts per million
Pr	Propyl
s	Singulett
S	Subtrat
t	Triplett
$t'$	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TON	Turn Over Number (Umsatzzahl)
UV	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
Vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums

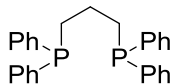
# In der Arbeit verwendete Bisphosphanliganden

## Achirale Liganden



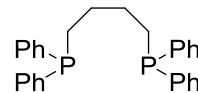
DPPE

1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan



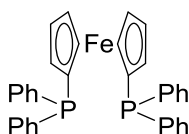
DPPP

1,3-Bis(diphenylphosphino)propan



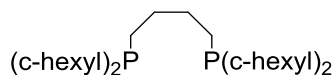
DPPB

1,3-Bis(diphenylphosphino)butan



DPPF

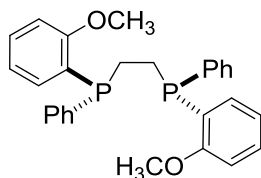
1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen



DCPB

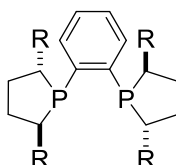
1,4-Bis(dicyclohexylphosphino)butan

## Chirale Liganden



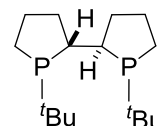
(*S,S*)-DIPAMP

(*S,S*)-(+)-1,2-Bis(*o*-methoxyphenylphosphino)ethan



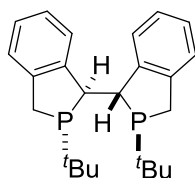
(*S,S*)-DuPhos

(+)-1,2-Bis[(2*S*,5*S*)-2,5-dialkylphospholano]benzol  
(*R* = Me, Et)



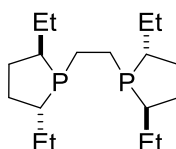
(*S,S,R,R*)-TangPhos

(1*S*,1'*S*,2*R*,2'*R*)-(+)-1,1'-Di-*t*-butyl-[2,2']-diphospholan



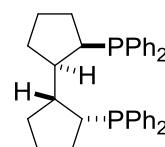
(1*S*,1'*S*,2*R*,2'*R*)-DuanPhos

(1*S*,1'*S*,2*R*,2'*R*)-2,2'-Di-*t*-butyl-2,3,2',3'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-(1,1')biisophosphindolyl



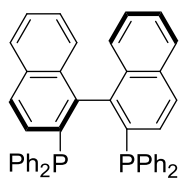
(*R,R*)-Et-BPE

(+)-1,2-Bis[(2*R*,5*R*)-2,5-ethylylphospholano]ethan

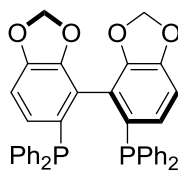


(*R,R*)-BICP

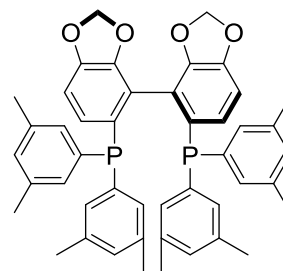
(2*R*,2'*R*)-Bis(diphenylphosphino)-(1*R*,1'*R*)-bicyclopentan



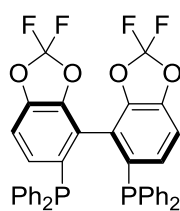
(*S*)-BINAP  
 (*S*)-(-)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl



(*R*)-SegPhos  
 (*R*)-(+)-5,5'-Bis(diphenylphosphino)-4,4'-bi-1,3-benzodioxol



(*R*)-DM-SegPhos  
 (*R*)-(+)-5,5'-Bis[di(3,5-xylyl)-phosphino]4,4'-bi-1,3-benzodioxol



(*R*)-DiFluorPhos  
 (*R*)-(-)-5,5'-Bis(diphenylphosphino)-2,2,2',2'-tetrafluoro 4,4'-bi-1,3-benzodioxol



# 1 Einleitung

## 1.1 Kinetische und mechanistische Untersuchungen in der homogenen Katalyse

„Das Wesen der Katalyse<sup>[i]</sup> ist nicht in der Hervorbringung einer chemischen Reaktion zu suchen, sondern in ihrer Beschleunigung. Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes. Ein Katalysator ist jeder Stoff, der ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“<sup>[2]</sup>

Diese Definition des Begriffes Katalyse von *Ostwald* zeigt, dass Kinetik und Katalyse in einem engen Zusammenhang stehen. 1909 erhielt er für seine Untersuchungen zu chemischen Gleichgewichten und zur Reaktionsgeschwindigkeit den Nobelpreis für Chemie.<sup>[3]</sup> Seine Arbeiten waren die Grundlage für eine zielgerichtete und wissenschaftlich fundierte Katalysatorforschung. Aber auch modernere Arbeiten belegen die Bedeutung der Kinetik und damit auch die Notwendigkeit kinetischer und mechanistischer Untersuchungen in der homogenen Katalyse. So schrieb *Halpern* 1982 über die Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen, dass die Katalyse ein rein kinetisches Phänomen ist und dass kinetische Untersuchungen das Fundament für die Aufklärung katalytischer Reaktionsmechanismen sind.<sup>[ii]</sup>

Gezielte kinetische und mechanistische Untersuchungen sind entscheidend für das Verständnis homogen-katalysierter Reaktionen. Dennoch muss betont werden, dass kinetische Untersuchungen alleine niemals einen Reaktionsmechanismus beweisen. Im Zusammenspiel mit weiteren experimentellen Befunden, besonders der Detektion und Charakterisierung von Intermediaten, ist Kinetik jedoch als Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen fundamental. Darüber hinaus vermögen kinetische Untersuchungen Einsichten zu schaffen, die Aktivität und Selektivität gezielt zu beeinflussen und zu verbessern und wichtige Erkenntnisse für die Überführung katalytischer Reaktionen in den industriellen Maßstab zu geben.

## 1.2 Verschiedene Rhodiumkomplex-Typen: Vom Präkatalysator bis zur aktiven Spezies

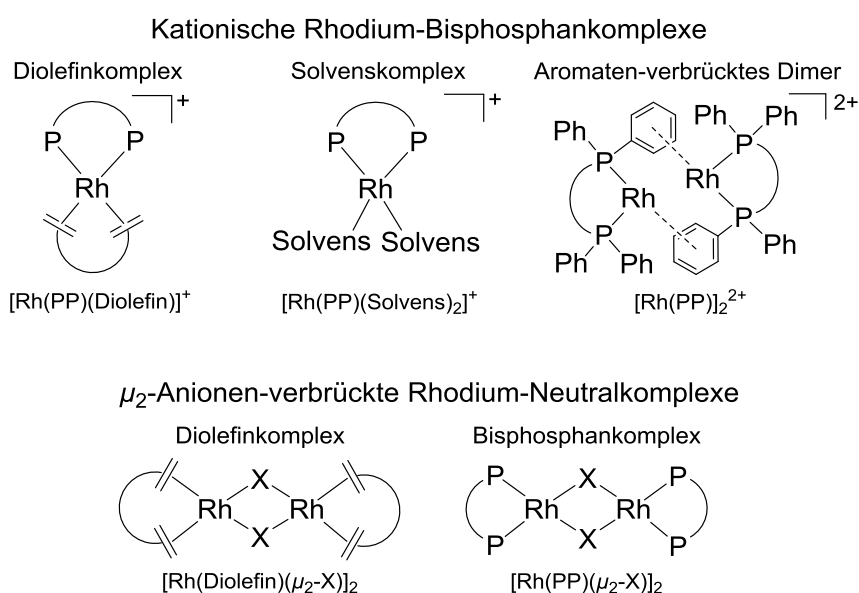
Im Rahmen dieser Arbeit sollen mechanistische Untersuchungen, die einen Einblick zur Aktivität und Selektivität geben, vorgestellt werden. Es wird aber auch auf die Bildung der katalytisch aktiven Spezies eingegangen, da diese Bildung schließlich der erste Schlüsselschritt im jeweiligen Katalysezyklus ist. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Rhodiumkomplex-Typen und die sich daraus bildenden aktiven Katalysatoren, eingeteilt in kationische einkernige Rhodiumkomplexe und dimere Rhodium-Neutralkomplexe, werden im Folgenden kurz vorgestellt und sind in Schema 1.1 veranschaulicht.

---

<sup>[i]</sup> Der Begriff *Katalyse* geht auf *Berzelius* zurück. 1835 schrieb er in seinem „Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften“ an die schwedische Akademie der Wissenschaften über eine „*katalytische Kraft*“, die Reaktionen erst ermöglicht und durch kleinste, nichtstöchiometrische Zugabe bestimmter Stoffe bewirkt werden sollte.<sup>[1]</sup>

<sup>[ii]</sup> Das englische Originalzitat lautet: „*Kinetic measurements are essential for the elucidation of any catalytic mechanism since catalysis, by definition and significance, is a purely kinetic phenomenon.*“<sup>[4]</sup>

In der asymmetrischen Katalyse werden häufig Rhodium-Bisphosphansysteme eingesetzt. In der Regel dienen dabei kationische Diolefinvorstufen des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$  als Prækatalysatoren (PP = chelatisierender Bisphosphanligand). Aber auch die *in situ* Methode,<sup>[iii]</sup> bei der der Komplex  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})_2]\text{BF}_4$  und der chelatisierende Bisphosphanligand in einem Verhältnis von 1:1 umgesetzt werden, wird häufig angewendet. Allerdings wurden für beide Methoden deutliche Induktionsperioden registriert.<sup>[5]</sup> Die Konzentration an aktivem Katalysator und damit auch die Geschwindigkeit der beobachteten Reaktion steigt im Verlauf derselben zunächst an. Damit sind sowohl der Vergleich verschiedener Katalysator-Systeme als auch die kinetische Auswertung erschwert. Als günstiger hat es sich erwiesen, direkt den aktiven Solvenskomplex des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$  einzusetzen, was bereits 1977 von Halpern und Landis praktiziert wurde.<sup>[6]</sup> Dabei wird der Solvenskomplex durch Hydrieren des Diolefins aus dem Diolefinkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$  in koordinierenden Lösungsmitteln erhalten. Für den Bisphosphanliganden BINAP konnten mit den koordinierenden Lösungsmitteln MeOH, THF und Aceton erstmals Einkristalle von Solvenskomplexen isoliert und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.<sup>[7]</sup> Dies gelang später ebenfalls für den Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{SynPhos})(\text{Aceton})_2]\text{BF}_4$ .<sup>[8]</sup> Werden beim Hydrieren des Diolefins nicht- oder schwachkoordinierende Lösungsmittel wie Dichlormethan oder -ethan eingesetzt und enthält der Bisphosphanligand aromatische Gruppen, werden Aromaten-verbrückte dimere Komplexe, bei denen eine aromatische Gruppe des Liganden an ein zweites Rhodiumzentrum koordiniert, erhalten.<sup>[6,7,9],[iv]</sup>



Schema 1.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Rhodiumkomplex-Typen.

Eine weiterhin üblicherweise angewandte Methode zur Generierung aktiver Rhodiumkomplexe ist die *in situ* Bildung von  $\mu_2$ -Anionen-verbrückten Rhodium-Bisphosphan-

<sup>[iii]</sup> Unter dem Begriff *in situ* Bildung eines Katalysators ist zu verstehen, dass der Katalysator direkt im Reaktionsgemisch, also sozusagen am „Ort des Geschehens“ gebildet wird.

<sup>[iv]</sup> Stehen keine aromatischen Gruppen im Liganden zur Verfügung, entstehen beim Hydrieren des Diolefins in nicht- oder nur schwachkoordinierenden Lösungsmitteln Hydridkomplexe wie beispielsweise Hydrid-Dreikernkomplexe des Typs  $\{[\text{Rh}(\text{PP})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}(\text{BF}_4)_2$ .<sup>[10]</sup>

Neutralkomplexen des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-X})]_2$  (X = Halogen, meist Chlorid, aber auch Hydroxid möglich) durch zweifachen Ligandenaustausch aus den  $\mu_2$ -Anionen-verbrückten Diolefin-Neutralkomplexen  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-X})]_2$ . Auch diese binuklearen Komplextypen sind Gegenstand dieser Arbeit.

## 1.3 Spektroskopie in der homogenen Katalyse

### 1.3.1 Allgemeine Einführung zur Spektroskopie

Die Spektroskopie ist in der homogenen Katalyse von großer Bedeutung. Durch spektroskopische Methoden können sowohl die Substrate als auch die Produkte, aber vor allem mögliche Intermediate im Katalysezyklus identifiziert und verfolgt werden und damit schließlich zum mechanistischen Verständnis und zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen beitragen. Dabei sind sowohl Strukturinformationen der beteiligten Spezies als auch deren Quantifizierung das Ziel der jeweiligen Untersuchungen. Da in der homogenen Katalyse die katalytischen Spezies in quasistationären Konzentrationen, die sehr klein sein können, vorliegen, werden spezielle Anforderungen an die eingesetzten spektroskopischen Methoden gestellt. Besonders geeignet ist in solchen Fällen die sogenannte *in situ* Spektroskopie<sup>[11]</sup>, also die Beobachtung der einzelnen Spezies unter Reaktionsbedingungen. Mit dieser Methode können einzelne aktive Intermediate oder auch inaktive Nebenprodukte überhaupt erst detektiert werden. Je nach Reaktionsbedingungen (z. B. Temperatur, Druck, Reaktionsdauer, Lösungsmittel, Konzentration), aber auch den Eigenschaften der zu betrachtenden Komplexe (z. B. Farbigkeit, magnetisches Moment, Dipolmoment) kommen verschiedenste spektroskopische Methoden zum Einsatz, vorzugsweise auch über Simultankopplungen.<sup>[12]</sup> Darüberhinaus muss oftmals eine anaerobe Arbeitsweise gewährleistet werden, was unter Umständen spezielle apparative Lösungen erfordert.

Für die am häufigsten in der homogenen Katalyse angewandten Methoden der *in situ* Spektroskopie sollen hier einige charakteristische Beispiele dargestellt werden. Bei sehr langsamen Reaktionen ist es möglich, den Reaktionsverlauf mittels *in situ* NMR-Spektroskopie<sup>[11,13]</sup> zu verfolgen. Spezielle apparative Aufbauten ermöglichen auch die Beobachtung von Reaktionen unter hohem Druck und hoher Temperatur. *Selent, Baumann* und *Börner* haben beispielsweise eine Methode zur Verfolgung gasverbrauchender Reaktionen bis 50 bar und 140 °C entwickelt.<sup>[11,14]</sup> Diese wurde mittlerweile von *Baumann* und *Heller* weiterentwickelt, sodass Reaktionen bis 80 bar verfolgt werden können.<sup>[15]</sup> Der Vorteil der NMR-Spektroskopie ist, dass die an der Reaktion beteiligten Spezies, welche NMR-aktive Kerne beinhalten, sowohl zeit- als auch temperaturabhängig verfolgt werden können. Somit sind gleichzeitig qualitative als auch quantitative Informationen zugänglich. Nachteilig ist jedoch die geringe Empfindlichkeit. Dadurch muss teilweise mit höheren Katalysatorkonzentrationen als unter realen Reaktionsbedingungen gearbeitet werden. Eine jedoch sehr empfindliche NMR-Technik, die in der homogenen Katalyse bei Reaktionen mit Wasserstoff zur Detektion von Intermediaten angewendet wird, ist die PHIP-NMR-Spektroskopie (PHIP = *Para Hydrogen Induced Polarization*).<sup>[13,16,17]</sup>

Viele Katalysatoren enthalten Carbonylliganden, welche IR-aktiv sind. Daher wird die *in situ* IR-Spektroskopie häufig in der homogenen Katalyse zur Strukturanalytik und für quantitative

Untersuchungen genutzt. Häufig werden Transmissionszellen verwendet.<sup>[18]</sup> Aber auch Sensoren auf Basis der ATR-Technik (ATR = *Attenuated Total Reflection*) werden eingesetzt.<sup>[12a]</sup> *Kubis* und *Selent* haben einen Versuchsaufbau entwickelt, der HP-FTIR-Untersuchungen (HP-FTIR = *High Pressure Fourier-Transform-Infrared*) zur kinetischen Analyse der Hydroformylierung zulässt und bei dem zeitgleich ebenso automatisch Proben für die GC-Analyse der Produkte genommen werden. Die zu beobachtende Reaktionslösung wird durch eine Mikrozahnringpumpe durch die Transmissions-IR-Zelle transportiert.<sup>[14a,19]</sup> Weiterhin ist auch die Kombination von IR-Spektroskopie mit der stopped-flow Technik für sehr schnelle Reaktionen möglich.<sup>[20]</sup> Komplementär zur *in situ* IR-Spektroskopie wird auch die *in situ* Raman-Spektroskopie genutzt.<sup>[12a]</sup>

Weitere weniger häufig angewandte Techniken sind die *in situ* Massenspektrometrie<sup>[21]</sup> und die *in situ* EXAFS-Spektroskopie (EXAFS = *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). Mit der *in situ* EXAFS-Spektroskopie werden Informationen zur Art, Anzahl und Abstand von Nachbaratomen in Übergangsmetallkomplexen erhalten.<sup>[22]</sup>

Bei farbigen Komplexverbindungen, wie beispielsweise in dieser Arbeit eingesetzten Rhodium(I)- und Rhodium(III)-Komplexen, bietet sich der Einsatz der *in situ* UV/Vis-Spektroskopie an. Durch eine hohe Empfindlichkeit, ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis und damit sehr präzise Daten ist die UV/Vis-Spektroskopie sowohl für qualitative als auch quantitative Untersuchungen in der homogenen Katalyse geeignet. Da in dieser Arbeit die quantitative UV/Vis-Spektroskopie als Hauptanalysenmethode für kinetische Untersuchungen genutzt wurde, wird im folgenden Kapitel 1.3.2 gesondert auf diese eingegangen.

## 1.3.2 UV/Vis-Spektroskopie

### 1.3.2.1 Allgemeines zur UV/Vis-Spektroskopie

Der wesentliche Unterschied zwischen der in der vorliegenden Arbeit genutzten UV/Vis-Spektroskopie und den anderen in Kapitel 1.3.1 beschriebenen Analysemethoden besteht darin, dass bei der UV/Vis-Spektroskopie nur ein einziges Messsignal, nämlich die Gesamttextinktion als Summe der Extinktionen aller beteiligten Spezies erhalten wird. Nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz, welches die Basisgleichung für die quantitative Spektroskopie ist, setzt sich die gemessene Extinktion ( $E_\lambda$ ) aus der Summe der Produkte von Schichtdicke ( $l$ ), Extinktionskoeffizient ( $\varepsilon_\lambda$ ) und Konzentration ( $[A]_i$ ) der an der Reaktion beteiligten absorbierenden Spezies zusammen, Gleichung (1.1).

$$E_\lambda = \sum_{i=1}^n E_{\lambda,i} = l \cdot \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda,i} \cdot [A]_i \quad (1.1)$$

In der Arbeitsgruppe *Heller* wurden schon zahlreiche Fragestellungen aus dem Bereich der homogenen Katalyse durch quantitative UV/Vis-Untersuchungen erfolgreich bearbeitet. Beispielsweise wurden die Vorhydrierzeiten bei der Bildung der aktiven katalytischen Spezies, des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$ , durch Hydrieren des Diolefins aus dem Diolefinkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$  in koordinierenden Lösungsmitteln bestimmt.<sup>[5d,9]</sup> Ebenso wurden die Stabilitätskonstanten für kationische Aromatenkomplexe mit Benzol und Toluol durch UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Titration ermittelt.<sup>[6]</sup> Für die

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung und der Dissoziation der Aromatenkomplexe mit stopped-flow UV/Vis-Technik wurde eine anaerobe Methode entwickelt und erfolgreich angewendet.<sup>[23]</sup> Außerdem konnten in Kombination mit der NMR-Spektroskopie Modellvorstellungen zur Bildung von Metallazyklopentanen des Hafniums und des Zirkoniums, welche Schlüsselintermediate in der selektiven Oligomerisierung von Ethylen darstellen, erweitert werden.<sup>[24]</sup>

Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Rhodiumkomplexe sind sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich. Um das Arbeiten unter streng anaeroben Bedingungen zu gewährleisten, werden für die UV/Vis-spektroskopischen Versuche entweder eine Tauchoptrode, auch als faseroptische Sonde bezeichnet,<sup>[11,25]</sup> oder eine sich in einer Glovebox befindende stopped-flow Apparatur in Kombination mit einem Diodenarray genutzt.<sup>[26]</sup>

### 1.3.2.2 Verwendete Spektrometer

Für die Verfolgung der langsameren Reaktionen wurde eine Tauchoptrode (Abbildung 1.1 links), welche an ein klassisches Spektrometer (CARY 4000 der Firma Varian) gekoppelt wurde, verwendet. Bei diesem Photometer wird die Lichtschwächung der absorbierenden Probe bei jeder Wellenlänge einzeln registriert. Dazu wird die Strahlung der Lichtquelle durch einen Monochromator in die einzelnen Wellenlängen zerlegt, die dann nacheinander die Probe passieren und detektiert werden. Dadurch wird in Abhängigkeit vom zu untersuchenden Spektralbereich eine relativ lange Mindestmesszeit benötigt und die Registrierung der Extinktion bei unterschiedlichen Wellenlängen erfolgt nicht zur selben Zeit. Werden allerdings sehr langsame Reaktionen oder stationäre Zustände untersucht, ist diese Messmethode sehr gut geeignet. In dieser Arbeit fand sie hauptsächlich Anwendung bei den UV/Vis-spektroskopisch verfolgten Titrationsen. Über eine Mikrozahnringpumpe<sup>[27]</sup> können automatisch beliebige Volumina an Titrant unter anaeroben Bedingungen dosiert werden. Nach Equilibrierung der Reaktionslösung erfolgt dann die Registrierung der UV/Vis-Gleichgewichtsspektren.

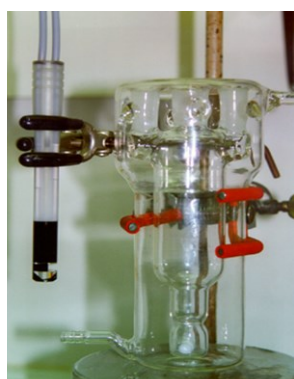


Abbildung 1.1: Sekurierbares und thermostatisches Reaktionsgefäß mit Tauchoptrode<sup>[25a]</sup> (links) und stopped-flow Einheit in der Glovebox<sup>[26]</sup> (rechts).

Bei sehr schnellen Reaktionen (Reaktionszeit im Bereich von Millisekunden bis zu einigen Minuten) wurde ein Diodenarray (J&M MMS/100-1) in Kombination mit einer stopped-flow Einheit eingesetzt. Das Diodenarray hat gegenüber dem klassischen Spektrometer den Vorteil, dass die gesamte emittierte Strahlung zeitgleich die Probe passiert und durch Photodioden auf

dem Detektor zur gleichen Zeit alle Wellenlängen parallel registriert werden. Dadurch können für das konkrete verwendete Gerät im Intervall von gerade einmal 5 ms Spektren aufgenommen werden. Dies erlaubt die Verfolgung von Reaktionen im Bereich von Millisekunden. Dafür ist das Diodenarray an eine stopped-flow Einheit (BioLogic  $\mu$ SFM-20) gekoppelt. Es stehen zwei Spritzen zur Verfügung, in die jeweils eine Eduktlösung gefüllt wird. Computergesteuert können verschiedene Verhältnisse in eine Mischkammer gespritzt und dann in der Küvette UV/Vis-spektroskopisch verfolgt werden. Um die notwendigen anaeroben Bedingungen zu gewährleisten, befindet sich die stopped-flow Einheit in einer Glovebox, Abbildung 1.1 rechts.

### 1.4 Zielstellung dieser Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollen kinetische Untersuchungen an verschiedenen homogenen Reaktionssystemen durchgeführt werden. Als Methodik soll dabei hauptsächlich die quantitative UV/Vis-Spektroskopie eingesetzt werden. Es soll für jede konkrete Problemstellung eine Methode entwickelt und folglich auf verschiedene Reaktionssysteme angewendet werden.

Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Quantifizierung der Bildung verschiedener Katalysatorspezies aus relevanten Präkatalysatoren. In Ergänzung zu den literaturbekannten Daten<sup>[6,23]</sup> sollen weitere Stabilitätskonstanten von Rhodium-Aromatenkomplexen bestimmt werden, da es durch die Bildung von inaktiven 18 e<sup>-</sup>-Rhodium Aromatenkomplexen zu einer Desaktivierung des Katalysators kommt. Als Substrate sollen Aromaten mit verschiedensten Substituenten (R = Me, Et, OH, Halogene) verwendet werden.

Darüberhinaus werden die Geschwindigkeitskonstanten von sich bildenden Komplexen bei der Umsetzung von  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Rhodium-Diolefin-Neutralkomplexen des Typs  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-X})]_2$  mit Bisphosphanliganden ermittelt.

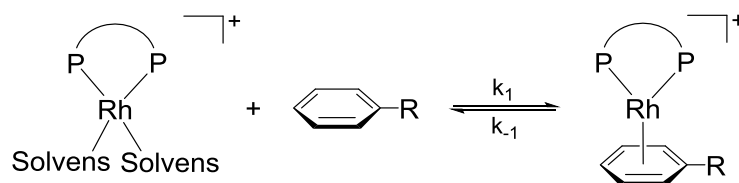
Außerdem soll ein System aus zwei vorgelagerten Gleichgewichten, wie es bei der asymmetrischen Hydrierung diskutiert wird und welches ein grundlegendes Prinzip zur Generierung von Selektivität ist, quantitativ mit der UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Es soll eine Methode entwickelt werden, mit der die vier Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden können, um weitere Einblicke für das allgemeine Verständnis des Phänomens Selektivität zu erhalten.

## 2 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zur Bildung und Stabilität von Rhodium-Aromatenkomplexen

### 2.1 Allgemeine Einführung zu Rhodium-Aromatenkomplexen

In der Einleitung wurde dargestellt, dass die aktive Spezies, der kationische Rhodium-Bisphosphan-Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$ , durch Hydrieren des Diolefins im Rhodium-Bisphosphan-Diolefinkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$  in einem koordinierenden Lösungsmittel generiert wird.

Erfolgt hingegen ein Hydrieren des Diolefins in einem aromatischen Lösungsmittel werden direkt stabile Aromatenkomplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP})(\eta^6\text{-Aromat})]\text{BF}_4$  gebildet.<sup>[v]</sup> Der Aromat wird dabei durch eine  $\eta^6$ -Koordination an das Rhodiumzentrum gebunden.<sup>[vi]</sup> Diese Komplexe werden auch erhalten, wenn ein Rhodium-Bisphosphan-Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$  mit einem Aromaten umgesetzt wird. Es liegt das in Schema 2.1 dargestellte Gleichgewicht vor. Dabei kann der Aromat sowohl dem Lösungsmittel,<sup>[29,30]</sup> dem Substrat<sup>[31]</sup> als auch dem Produkt<sup>[16,32]</sup> oder einem Additiv<sup>[33]</sup> entstammen. Aber auch bei der Heterogenisierung von kationischen Rhodiumkomplexen mit polystyrolhaltigen Trägermaterialien können ungewollt Aromatenkomplexe mit dem Polystyrol gebildet werden.<sup>[34]</sup>



Schema 2.1: Darstellung des Gleichgewichtes zwischen Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$  und freiem Aromaten auf der einen Seite und dem Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\eta^6\text{-Aromat})]\text{BF}_4$  auf der anderen Seite.

Da es sich bei den Aromatenkomplexen um elektronisch gesättigte  $18\text{ e}^-$ -Spezies handelt, sind dieselben inaktiv und führen damit zu einer Desaktivierung der Katalyse. Die beiden folgenden Beispiele zeigen diesen Sachverhalt für aus dem Lösungsmittel stammende Aromaten.

*Burk et al.* berichteten, dass die asymmetrische Hydrierung des Benzoyloxycrotonsäureethylesters mit dem Rhodium-Et-DuPhos-Katalysator in nichtaromatischen Lösungsmitteln mit hoher Aktivität und Selektivität abläuft, während in Benzol keine Hydrierung stattfindet.<sup>[29]</sup> *Heller et al.* gelang es sogar, den als Ursache für die Desaktivierung vermuteten Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\eta^6\text{-Benzol})]^+$  zu isolieren und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse zu charakterisieren.<sup>[35]</sup> In einem zweiten Beispiel konnte gezeigt werden, dass sich durch direkten Einsatz des aktiven Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in MeOH anstelle des aromatischen Lösungsmittels Toluol die Reaktionszeit einer asymmetrischen Hydrierung deutlich verkürzen lässt. Im Original

<sup>[v]</sup> Diese Aromatenkomplexe mit den an das Rhodiumzentrum  $\eta^6$ -gebundenen Aromaten wurden erstmals 1971 von *Schrock* und *Osborn* dargestellt.<sup>[28]</sup> Seit 1977 wurden sie auch von *Halpern et al.* intensiv untersucht.<sup>[6]</sup>

<sup>[vi]</sup> Die dargestellten Aromatenkomplexe, die alle eine  $\eta^6$ -Koordination aufweisen, werden im Weiteren in dieser Arbeit als Aromatenkomplexe bezeichnet.

wurden mit dem *in situ* generierten Me-DuPhos-Katalysator bei der Hydrierung des Substrates (Z)- $\beta$ -(N-Acetyl)aminocrotonsäuremethylester bei 20 bar Wasserstoffdruck im aromatischen Lösungsmittel 20 h bis zum vollständigen Umsatz benötigt und ein *ee*-Wert von 63,7 % erzielt.<sup>[30]</sup> Mit dem Einsatz des Solvenskomplexes in MeOH wurde selbst bei Normaldruck der vollständige Umsatz bereits nach vier Minuten erreicht. Der *ee*-Wert konnte mit 87,8 % ebenfalls gesteigert werden.<sup>[36]</sup>

Wie bereits erwähnt, können auch Aromaten aus dem Substrat und/oder Produkt an das Rhodium koordinieren und stabile Aromatenkomplexe bilden. Als Beispiel sei hier die Koordination von (Z)-2-N-Acetylaminozimtsäuremethylester (AMe) an den 'Bu-BisP\*-Liganden genannt. Gridnev und Imamoto *et al.* berichteten davon, dass das Substrat als Brückenligand zwischen zwei Rhodiumzentren fungiert. Einerseits erfolgte, wie für dieses Substrat zu erwarten ist, eine Koordination zwischen der Doppelbindung und dem Sauerstoffatom der Amidogruppe und andererseits aber auch eine  $\eta^6$ -Koordination über den Phenylring.<sup>[31]</sup> Bei -100 °C konnten ebenfalls die Aromatenkomplexe mit den Hydrierprodukten eines Phenylenamides und eines *p*-Chlorophenylenamides spektroskopisch nachgewiesen werden.<sup>[32]</sup> Mit den Bisphosphanliganden DPPB und JosiPhos und den Hydrierprodukten von Styrolderivaten haben Bargon *et al.* durch PHIP-NMR-Spektroskopie Aromatenkomplexe mit  $\eta^6$ -Koordination belegen können.<sup>[16]</sup> Auch Heller *et al.* gelang über ein <sup>31</sup>P-<sup>103</sup>Rh{<sup>1</sup>H}-HMQC-Korrelationsspektrum der Nachweis des Produktkomplexes [Rh(Et-DuPhos)( $\eta^6$ -AMe(H)<sub>2</sub>)]BF<sub>4</sub>.<sup>[35]</sup> Für Ethylbenzol als Hydrierprodukt des Styrols, konnte später der Produktkomplex [Rh(Et-DuPhos)( $\eta^6$ -Ethylbenzol)]BF<sub>4</sub> isoliert und mit Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.<sup>[34]</sup>

Bei Kenntnis der jeweiligen Stabilitätskonstanten ist es möglich auszurechnen, welcher Anteil des Rhodiumkatalysators in Form des inaktiven Aromatenkomplexes gebunden ist und welcher Anteil dementsprechend für die eigentliche Katalyse, wie beispielsweise die asymmetrische Hydrierung, nur zur Verfügung steht, Gleichung (2.1). Die entsprechende Herleitung findet sich in den Hintergrundinformationen von Referenz [23].

$$[Rh_{Aromat}] = \frac{[Rh]_0}{\left( \frac{K'_{Substrat}}{K'_{Aromat}} \cdot \frac{[Substrat]}{[Aromat]} \right) + 1} \quad (2.1)$$

mit:  $[K'_{Substrat}] = \frac{[Substratkomplex]}{[Solvenskomplex][Substrat]}$ ,  $[K'_{Aromat}] = \frac{[Aromatenkomplex]}{[Solvenskomplex][Aromat]}$

Für das Beispiel der Bildung des Katalysator-Substrat-Komplexes [Rh(DPPE)(AMe)]BF<sub>4</sub> aus dem Solvenskomplex [Rh(DPPE)(MeOH)<sub>2</sub>]]BF<sub>4</sub> und dem Substrat AMe (Verhältnis 1:10) in einem Lösungsmittelgemisch aus 0,6 ml MeOH-d<sub>4</sub> und 0,2 ml Toluol wurden nach Einstellung des Gleichgewichtes im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum 29 % Aromatenkomplex [Rh(DPPE)( $\eta^6$ -Toluol)]BF<sub>4</sub> und 71 % Katalysator-Substrat-Komplex [Rh(DPPE)(AMe)]BF<sub>4</sub> detektiert, Abbildung 2.1.

Wird mit den Stabilitätskonstanten der jeweiligen Komplexe bei Raumtemperatur  $K_{AMe} = 5300 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[37]</sup> und  $K_{Toluol} = 97 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[6]</sup> für die gegebenen Reaktionsbedingungen der Anteil des durch Toluol koordinierten Aromatenkomplexes berechnet, ergeben sich nach Gleichung (2.1) 26 % des Aromatenkomplexes [Rh(DPPE)( $\eta^6$ -Toluol)]BF<sub>4</sub>. Die theoretischen



Berechnungen und das durchgeführte Experiment (Abbildung 2.1) stimmen also sehr gut überein. Würde der Versuch unter analogen Bedingungen in reinem Toluol durchgeführt werden, würden sich sogar 58 % inaktiver Aromatenkomplex bilden, obwohl die Stabilitätskonstante des Aromatenkomplexes 50-fach kleiner ist als die des Katalysator-Substrat-Komplexes. Es kann nach diesen Berechnungen also schon vor Durchführung des Versuches vorausgesagt werden, dass es im Sinn einer effizienten Katalysatornutzung nicht sinnvoll ist, die Hydrierung von AMe mit dem Katalysator  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in toluolhaltigen Lösungsmittelgemischen durchzuführen.

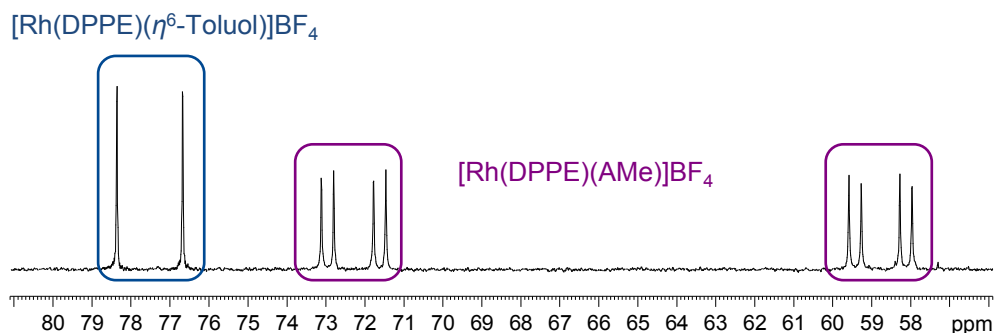


Abbildung 2.1:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol des Substrates AMe (Verhältnis 1:10) in einem Lösungsmittelgemisch aus 0,6 ml  $\text{MeOH-d}_4$  und 0,2 ml Toluol bei Raumtemperatur.<sup>[vii]</sup>

Um für weitere Reaktionssysteme ähnliche Voraussagen treffen zu können, ist die Kenntnis der Stabilitätskonstanten sowohl der Aromatenkomplexe als auch der jeweiligen Katalysator-Substrat-Komplexe notwendig. Da sowohl für Aromatenkomplexe<sup>[6,23,38,39]</sup> als auch für Katalysator-Substrat-Komplexe<sup>[37,38b,40]</sup> recht wenige Stabilitätskonstanten publiziert sind, wurden schon von Herrn *Fischer* im Rahmen seiner Dissertation in diesem Arbeitskreis eine größere Anzahl an Versuchen zur Charakterisierung und Quantifizierung der Aromatenkomplexe durchgeführt.<sup>[41]</sup> Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse und vor allem die Methodik für die Quantifizierung der Stabilität der Aromatenkomplexe vorgestellt.

## 2.2 Methodik zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Rhodium-Aromatenkomplexen

Neben der Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie ( $^{31}\text{P}$ - und  $^{103}\text{Rh}$ -NMR) sowie Röntgenkristallstrukturanalyse lag das Hauptaugenmerk der Untersuchungen von Herrn *Fischer* auf der Quantifizierung der Stabilität von Rhodium-Aromatenkomplexen mittels UV/Vis-Spektroskopie.<sup>[23]</sup> Dabei konnte er neben der literaturbekannten Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Rhodium-Aromatenkomplexen durch UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Titration<sup>[6,38]</sup> eine Methode entwickeln, über die die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung und die Dissoziation des Aromatenkomplexes einzeln bestimmt werden können.

<sup>[vii]</sup> Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht gesondert vermerkt, in der Routine bei Raumtemperatur und 6-24 Stunden nach der Synthese gemessen.

Bei der literaturbekannten *statischen* Methode wird der Aromat zum vorliegenden kationischen Rhodium-Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in einzelnen Schritten hinzutitriert, die Gleichgewichtseinstellung abgewartet und jeweils ein UV/Vis-Spektrum registriert.<sup>[38]</sup> Da die eingesetzten Rhodium-Solvenskomplexe extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich sind, muss unter streng anaeroben Bedingungen gearbeitet werden. Deshalb wird ein Reaktionsgefäß mit Tauchoptrode genutzt,<sup>[11,25]</sup> wobei der Aromat unter anaeroben Bedingungen über eine Mikrozahnringpumpe hinzudosiert und die einzelnen Spektren automatisch registriert werden. Dennoch ist ein solcher Versuch zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Rhodium-Aromatenkomplexe aufwendig. Vorversuche zur Bestimmung der Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung, die Registrierung der Basislinie, der Aufbau der Versuchsanordnung, die Kalibrierung der Mikrozahnringpumpe und der unmittelbare Versuch mit einer großen Anzahl an Titrationsschritten, zur Ermittlung möglichst vieler Messpunkte, sind sehr zeitintensiv.

Um mehr Informationen als eine ermittelte Stabilitätskonstante aus einem Versuch zu erhalten, konnte Herr *Fischer* eine Methode entwickeln, die nicht das bereits eingestellte Gleichgewicht zwischen dem Solvenskomplex, dem Aromatenkomplex und dem freien Aromaten registriert, sondern direkt die Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Es werden also die *Geschwindigkeitskonstanten* für die Bildung und die Dissoziation des Aromatenkomplexes bestimmt. Der Quotient der beiden Geschwindigkeitskonstanten entspricht dabei der Stabilitätskonstanten des Aromatenkomplexes. Da die Gleichgewichtseinstellungen relativ schnell erfolgen, wurde zur Verfolgung derselben ein Diodenarray in Verbindung mit einer stopped-flow Apparatur zur Registrierung der UV/Vis-Reaktionsspektren genutzt.<sup>[26]</sup> Ein Vorteil dieser Messmethode ist die Durchführung mehrerer Versuche mit unterschiedlichen Verhältnissen der Reaktanden mit einem einzelnen Versuchsaufbau.

Prinzipiell kann die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und der Rückreaktion bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen Solvenskomplex, Aromatenkomplex und freiem Aromaten von beiden Seiten des Gleichgewichtes, vergleiche Schema 2.1, untersucht werden. Wird allerdings die Gleichgewichtseinstellung ausgehend vom kristallisierten Aromatenkomplex<sup>[23,35,42,43,44]</sup> verfolgt, ergeben sich Probleme, da in der Regel das physikalische Auflösen des Aromatenkomplexes im Vergleich zur Gleichgewichtseinstellung recht langsam ist.<sup>[41]</sup> Also erfolgte die Bestimmung der beiden Geschwindigkeitskonstanten ausgehend vom Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$ .

Zur Auswertung der registrierten Extinktions-Zeit-Daten konnte Herr *Fischer* die folgende Gleichung (2.2) als *numerische* Lösung mittels *Formaler Integration*<sup>[45]</sup> ableiten. Die ausführliche mathematische Ableitung findet sich in Referenz [23].

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + \left( \zeta_1 + \zeta_2 E_{\lambda,0} + \zeta_3 E_{\lambda,0}^2 \right) (t - t_0) - \left( \zeta_2 + 2\zeta_3 E_{\lambda,0} \right) \int_{t_0}^t E_{\lambda,t} dt + \zeta_3 \int_{t_0}^t E_{\lambda,t}^2 dt \quad (2.2)$$

Durch Berechnung der numerischen Integrale in Gleichung (2.2) ergibt sich ein überbestimmtes lineares Gleichungssystem, aus dem die Koeffizienten  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$  und  $\zeta_3$  ermittelt werden können, ersichtlich in den Gleichungen (2.3) bis (2.5).

$$\zeta_1 = k_1 \cdot [A]_0 \cdot [B]_0 \cdot Q_\lambda \quad (2.3)$$

$$\zeta_2 = k_1 \cdot ([A]_0 + [B]_0) + k_{-1} \quad (2.4)$$

$$\zeta_3 = \frac{k_1}{Q_\lambda} \quad (2.5)$$

Die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten können dann durch Kombination der drei Koeffizienten  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$  und  $\zeta_3$ , beispielsweise nach den Gleichungen (2.6) und (2.7), berechnet werden.

$$k_1 = \sqrt{\frac{\zeta_1 \cdot \zeta_3}{[A]_0 \cdot [B]_0}} \quad (2.6)$$

$$k_{-1} = \zeta_2 - k_1([A]_0 + [B]_0) \quad (2.7)$$

Es ist ebenso ausreichend, lediglich den Koeffizienten  $\zeta_2$  zu bestimmen. Folglich wird nach Gleichung (2.4) der Koeffizient  $\zeta_2$  gegen die Summe der Ausgangskonzentrationen verschiedener Verhältnisse aufgetragen und die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion  $k_1$  aus dem Anstieg und die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion  $k_{-1}$  aus dem Achsenabschnitt erhalten. Zur Auswertung der gemessenen Spektren nach der *numerischen* Methode hat Herr *Fischer* eine MATLAB<sup>®</sup>-Routine<sup>[46]</sup> verfasst, die aus der gemessenen Absorptionsmatrix, dem Zeitvektor und der Eingabe der Anfangskonzentrationen, über alle Wellenlängen die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten ermittelt.

## 2.3 Ergebnisse weiterer Untersuchungen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Rhodium-Aromatenkomplexen

Herr *Fischer* führte seine quantitativen Untersuchungen zur Bildung und Dissoziation von Rhodium-Aromatenkomplexen mit den häufig als Lösungsmittel verwendeten Aromaten Benzol und Toluol durch. Im Rahmen meiner Diplomarbeit kamen Untersuchungen mit Anilinderivaten hinzu.<sup>[47]</sup> Überraschenderweise erfolgte auch mit diesen Aromaten eine  $\eta^6$ -Koordination des Aromatenringes und keine Bindung über den Stickstoff im Anilin.<sup>[43]</sup> Durch den positiven mesomeren Effekt der Aminogruppe ergaben sich sehr große Stabilitätskonstanten von bis zu 33000 l·mol<sup>-1</sup>. Weiterhin wurde auch die Stabilität von Rhodium-Aromatenkomplexen mit Styrol und Polystyrol untersucht.<sup>[34]</sup>

Anknüpfend an die bisher analysierten Systeme, wurden in der vorliegenden Dissertation weitere Aromaten für die Untersuchungen ausgewählt. Konkret handelt es sich um Mesitylen in Fortführung der Reihe Benzol und Toluol, sowie Ethylbenzol als Hydrierprodukt des bereits in Untersuchungen zur Stabilität der Aromatenkomplexe verwendeten Styrols.<sup>[34]</sup> Als ein weiteres Beispiel für einen Aromaten mit einem Heteroatom im Substituenten wurden Versuche mit Phenol durchgeführt. Nachdem mit Stickstoffderivaten Aromatenkomplexe mit extrem großen Stabilitätskonstanten quantifiziert werden konnten, sollten nun auch Systeme untersucht werden, bei denen sehr kleine Stabilitätskonstanten zu erwarten sind. Dafür wurden die Arylhalogenide Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodbenzol mit ihren elektronenziehenden Halogensubstituenten getestet.

Ausgangspunkt der Untersuchungen waren jeweils die Rhodium-Solvenskomplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$  mit den Bisphosphanliganden DPPE, DIPAMP, Me-DuPhos und TangPhos sowie MeOH als Lösungsmittel. Neben dem einfachen, achiralen DPPE, wurde DIPAMP<sup>[48]</sup> ausgewählt, weil der Rh/DIPAMP-Katalysator einen bedeutenden Klassiker in der asymmetrischen Hydrierung darstellt.<sup>[viii]</sup> Der Me-DuPhos-Bisphosphanligand<sup>[51]</sup> wurde in diesen Untersuchungen eingesetzt, da er zur Gruppe der sogenannten „privilegierten Liganden“ gehört.<sup>[52]</sup> Mit TangPhos<sup>[53]</sup> wurde ein hochaktiver 5-Ring-Chelatligand verwendet, der keine Phenylgruppen aufweist.

### 2.3.1 Charakterisierung der Rhodium-Aromatenkomplexe

Zunächst wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie kontrolliert, ob aus den jeweils zu untersuchenden Gemischen aus Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und Aromat einheitliche Komplexe mit den für die Aromatenkomplexe typischen Verschiebungen und P-Rh-Kopplungen entstehen. Es erfolgte die Generierung des jeweiligen Bisphosphan-Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  durch Hydrieren des Diolefins aus der Diolefin-Komplexborstufe  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ . Dieser Solvenskomplex wurde mit einem 10-fachen Überschuss an Aromat versetzt und eine Stunde bis zur Gleichgewichtseinstellung gerührt. Anschließend wurde ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum registriert. Abbildung 2.2 zeigt beispielhaft das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung<sup>[ix]</sup> des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit dem Aromaten Ethylbenzol (im Verhältnis 1:10) in  $\text{MeOH-d}_4$ . Es liegt ausschließlich der Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Ethylbenzol})]\text{BF}_4$  neben der Ausgangsverbindung, dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ , vor.

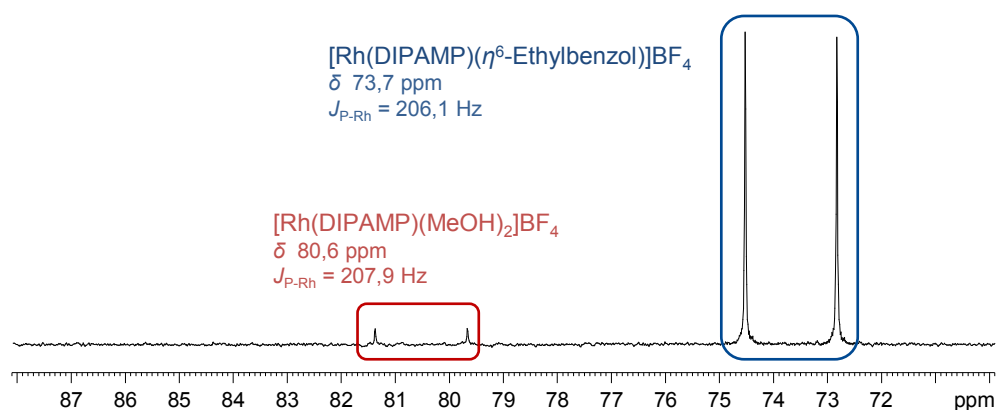


Abbildung 2.2:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$  des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$  des Aromaten Ethylbenzol (1:10) in  $0,8 \text{ ml MeOH-d}_4$ .

<sup>[viii]</sup> Im Jahr 2001 wurde Knowles für die Überführung der Rh-DIPAMP-katalysierten Hydrierung eines  $\alpha$ -Dehydroaminosäurederivates in die industrielle Anwendung zusammen mit Noyori und Sharpless mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.<sup>[49]</sup> Diese Hydrierung ist der Schlüsselschritt des in der Parkinson-Behandlung wirksam eingesetzten L-DOPA (L-3,4-Dihydroxyphenylalanin).<sup>[50]</sup>

<sup>[ix]</sup> Es wird angenommen, dass das abgebildete  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung entspricht, da auch bei mehrfacher Wiederholungsmessung die Signalverhältnisse untereinander unverändert waren.

In Tabelle 2.1 sind die chemischen Verschiebungen und P-Rh-Kopplungen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren für alle untersuchten Reaktionssysteme zusammengefasst. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der weiteren 11 untersuchten Reaktionssysteme sind im Anhang der vorliegenden Dissertation (Abbildung A 1 bis Abbildung A 11) dargestellt.<sup>[x]</sup> Die P-Rh-Kopplungen liegen alle im für Rhodium-Aromatenkomplexe typischen Bereich von 200 bis 210 Hz.

Tabelle 2.1: Übersicht über die ermittelten chemischen Verschiebungen und Kopplungen aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der untersuchten Aromatenkomplexe.

	Phenol		Ethylbenzol		Mesitylen	
	$\delta$ [ppm]	$J_{\text{P-Rh}}$ [Hz]	$\delta$ [ppm]	$J_{\text{P-Rh}}$ [Hz]	$\delta$ [ppm]	$J_{\text{P-Rh}}$ [Hz]
DPPE	76,7	206,7	77,4	204,4	78,5	206,0
DIPAMP	73,5	208,3	73,7	206,1	75,7	207,1
Me-DuPhos	98,6	203,4	98,6	201,5	96,4	203,6
TangPhos	122,5	203,5	122,7	201,1	121,5	203,5

Für die Systeme  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit Ethylbenzol und  $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit Mesitylen konnten erfolgreich Einkristalle isoliert und durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, Abbildung 2.3. Eine Übersicht über die kristallographischen Daten befindet sich in Kapitel 7.1.7 im Anhang der vorliegenden Dissertation.

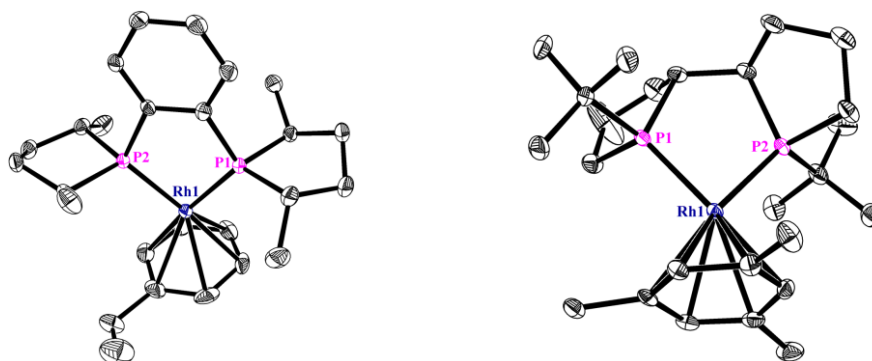


Abbildung 2.3: ORTEP-Darstellungen der Kationen  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\eta^6\text{-Ethylbenzol})]^+$  (links) und  $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\eta^6\text{-Mesitylen})]^+$  (rechts). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei einer Temperatur von 150 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Beide, in Abbildung 2.3 dargestellten, Komplexe weisen für Aromatenkomplexe mit 5-Ring-Chelatliganden typische Abstände und Winkel auf, Tabelle A 4 im Anhang. Die Abstände des Rhodiums zu den Phosphor- sowie den Kohlenstoffatomen des Aromatenringes sind im Bereich der literaturbekannten Werte der kationischen Rhodium-Aromatenkomplexe.<sup>[23,35,43,44]</sup> Die Abstände des Rhodiumatoms zu den jeweils sechs Kohlenstoffatomen des Aromatenringes sind innerhalb einer Kristallstruktur etwa gleich lang.

<sup>[x]</sup> Alle Abbildungen, Tabellen und Schemata mit der Bezeichnung A befinden sich nach Kapiteln geordnet im Anhang.

### 2.3.2 Bestimmung weiterer Stabilitätskonstanten von Rhodium-Aromatenkomplexen durch Titration

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Rhodium-Aromatenkomplexen durch UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Titration wird im Folgenden für die Aromatenkomplexe mit Ethylbenzol als Aromat exemplarisch vorgestellt. Abbildung 2.4 links zeigt die UV/Vis-Spektren der Titration einer methanolischen Ethylbenzollösung zum Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in MeOH. Die isosbestischen Punkte bei 350,7 nm und 392,7 nm deuten darauf hin, dass es sich bei der beobachteten Reaktion um eine kinetisch einheitliche Reaktion, also eine Reaktion, die sich nur mit einer Reaktionslaufzahl beschreiben lässt, handelt. Um zu überprüfen, ob dies wirklich der Fall ist, wurde ein Extinktionsdiagramm nach *Mauser* aufgetragen,<sup>[45a]</sup> Abbildung 2.4 rechts. Dafür wurden Extinktionen charakteristischer Wellenlängen gegen die Extinktion einer beliebigen Wellenlänge, geeigneterweise mit einer großen Extinktionsänderung, aufgetragen. Die für das Beispiel erhaltenen Geraden bestätigen, dass es sich bei der beobachteten Reaktion um eine kinetisch einheitliche Reaktion handelt. Da nur Ausgangs- und Endprodukt nachzuweisen sind, wird somit die Annahme des Gleichgewichtes nach Schema 2.1 bestätigt.

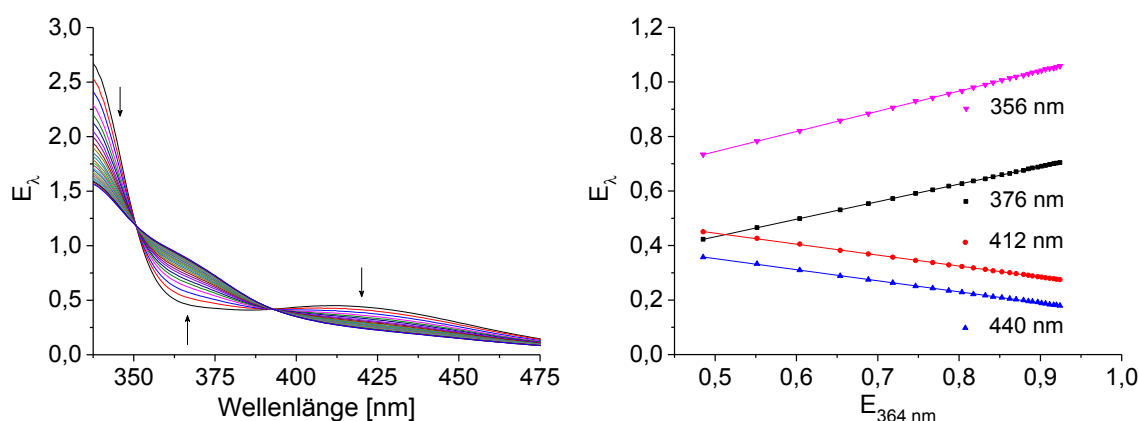


Abbildung 2.4: UV/Vis-Spektren der Titration einer methanolischen Ethylbenzollösung ( $1,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zum Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  ( $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in MeOH bei  $25,0^\circ\text{C}$ <sup>[xi]</sup> (links) und dazugehöriges Extinktionsdiagramm mit der Referenzwellenlänge von 364 nm (rechts).

Zur Ermittlung der gesuchten Stabilitätskonstanten sollten die gemessenen Extinktions-Konzentrations-Daten nach Gleichung (2.8) nichtlinear angepasst werden.<sup>[54]</sup>

$$\frac{E_\lambda - E_{\lambda,0}}{l} = \Delta\epsilon_\lambda \cdot K' \cdot \frac{[A]_0 \cdot [B]}{1 + K' \cdot [B]} \quad (2.8)$$

Allerdings ist ohne die Kenntnis der Stabilitätskonstanten  $K'$  die unabhängige Variable  $[B]$  in der Gleichung (2.8) nicht bekannt und auch nicht direkt zugänglich. Bei kleinen Stabilitätskonstanten (im Bereich bis  $K' \approx 100 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ist es üblich für die Konzentration des Titranten (B) näherungsweise  $[B] \approx [B]_0$  einzusetzen. Denn wenn die Stabilität gering ist, wird nur ein kleiner Anteil des Titranten (B) als Komplex gebunden und es kann annähernd davon ausgegangen werden, dass die eingesetzte Konzentration  $[B]_0$  der freien Konzentration  $[B]$

<sup>[xi]</sup> Die UV/Vis -Spektren wurden, wenn nicht gesondert vermerkt, bei  $25,0^\circ\text{C}$  gemessen.

entspricht. Sollen jedoch große Stabilitätskonstanten im Bereich von  $K' \approx 30000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  ermittelt werden, wie sie beispielsweise für Rhodium-Aromatenkomplexe mit Anilinderivaten<sup>[xii]</sup> oder die Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  und  $[\text{Rh}(\text{ChiraPhos})(\text{AMe})]\text{BF}_4$ <sup>[xiii]</sup> bekannt sind, kann die Näherung  $[B] \approx [B]_0$  nicht mehr eingesetzt werden und es muss eine andere Möglichkeit zur Auswertung genutzt werden.

In dieser Arbeit wurden daraufhin die registrierten Extinktions-Konzentrations-Daten über ein iteratives Verfahren unter Verwendung von Gleichung (2.8) ausgewertet. Dazu wurde in erster Näherung der nichtlineare Ausgleich nach Gleichung (2.8) mit der Ausgangskonzentration des Titranten  $[B]_0$  durchgeführt. Dabei wurde ein erster Wert für die Stabilitätskonstante  $K'$  erhalten. Mit diesem ersten Wert für  $K'$  wurden dann der als Komplex gebundene und der freie Anteil an (B) berechnet. Mit der so erhaltenen Konzentration  $[B]$  wurde der nichtlineare Ausgleich erneut durchgeführt und ein verbesserter Wert für die Stabilitätskonstante erhalten. Mit der neuen Stabilitätskonstante wurden anschließend erneut die Konzentrationen für den freien und den gebundenen Anteil an (B) berechnet. Dieses iterative Verfahren wurde solange durchgeführt bis sich  $K'$  und damit auch  $[B]$  nicht mehr signifikant änderten.

Um die Notwendigkeit der Nutzung dieses iterativen Verfahrens zu überprüfen, wurden die Extinktion-Konzentrations-Daten der Titrations von Ethylbenzol zu den jeweils zu untersuchenden Solvenskomplexen iterativ und unter Nutzung der Annahme, dass  $[B]=[B]_0$  gilt, ausgewertet und verglichen. Für die direkte nichtlineare Anpassung der Titration von Ethylbenzol zum Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  wurde ein Wert für die Stabilitätskonstante von  $K' = 134 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten. Die Anpassung ist beispielhaft für die Wellenlänge 384 nm in Abbildung A 12 dargestellt. Mit der Iteration wurde eine Stabilitätskonstante von  $K' = 130 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  ermittelt. Für alle weiteren untersuchten Reaktionssysteme mit Ethylbenzol als Aromat sind die Ergebnisse in Tabelle 2.2 zusammengestellt.

Tabelle 2.2: Aus der UV/Vis-spektroskopisch verfolgten Titration ermittelte Stabilitätskonstanten für die Aromatenkomplexe mit Ethylbenzol nach Gleichung (2.8) mit direkter (links) und iterativer (rechts) Auswertung.<sup>[xiv]</sup>

	$K' [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}]$ (direkt)	$K' [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}]$ (iterativ)
DPPE	86	82
DIPAMP	231	233
Me-DuPhos	226	230
TangPhos	134	130

<sup>[xii]</sup> Die Stabilitätskonstante für den Komplex  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\eta^6\text{-}N\text{-Methylanilin})]\text{BF}_4$  wurde mit  $K' = 33000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt. Allerdings erfolgte dies nicht durch Titration, sondern es wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung und die Dissoziation des Aromatenkomplexes bestimmt. Der Wert der Stabilitätskonstanten ergab sich aus dem Quotienten der beiden Geschwindigkeitskonstanten.

<sup>[xiii]</sup> Die Stabilitätskonstanten der beiden Komplexe betragen:  $K' = 37000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  für den Komplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  und  $K' = 32000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  für den Komplex  $[\text{Rh}(\text{ChiraPhos})(\text{AMe})]\text{BF}_4$ .<sup>[40]</sup> Allerdings ist in der Literatur nicht beschrieben worden, wie die entsprechenden Titrationsspektren ausgewertet wurden.

<sup>[xiv]</sup> Die Stabilitätskonstante ist eine Pseudostabilitätskonstante, da die Konzentration des im Überschuss vorliegenden koordinierenden Lösungsmittels in die Konstante miteinbezogen wird.

Es zeigte sich bei allen untersuchten Reaktionssystemen, dass die direkt und über Iteration bestimmten Stabilitätskonstanten sehr gut übereinstimmen. Im Größenbereich der Stabilitätskonstanten der Aromatenkomplexe mit Ethylbenzol ist es also nicht notwendig auf die aufwendigere iterative Auswertung zurückzugreifen. Es kann vereinfacht  $[B] = [B]_0$  in Gleichung (2.8) eingesetzt werden.

Jedoch wird dieses iterative Verfahren bei der Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten der Katalysator-Substrat-Komplexe in Kapitel 5.4.6 eine begründete Anwendung finden.

### 2.3.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung und der Dissoziation der Rhodium-Aromatenkomplexe

Für die in Tabelle 2.1 aufgeführten Aromatenkomplexe wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion der Aromatenkomplexbildung durch UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung bestimmt. Abbildung 2.5 links zeigt beispielhaft die UV/Vis-Reaktionsspektren der Gleichgewichtseinstellung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit einem 5,6-fachen Überschuss des Aromaten Ethylbenzol in MeOH. Der isosbestische Punkt bei 400 nm deutet wieder auf eine kinetisch einheitliche Reaktion hin, was durch die Geraden im Extinktionsdiagramm in Abbildung A 13 bestätigt wird.

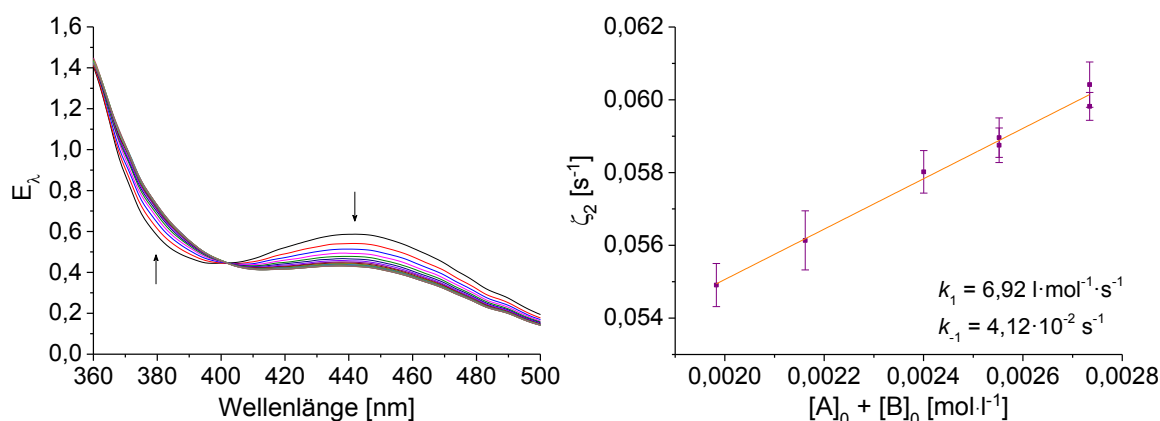


Abbildung 2.5: UV/Vis-Reaktionsspektren der Gleichgewichtseinstellung von  $4,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit  $2,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Ethylbenzol (Verhältnis 1:5,6) in MeOH (links). Auftragung der mit Gleichung (2.2) ermittelten Werte des Koeffizienten  $\zeta_2$  für verschiedene Anfangskonzentrationen (rechts).

Anschließend wurde für mehrere Versuche mit variierenden Ausgangskonzentrationen, jeweils der Koeffizient  $\zeta_2$  mit Gleichung (2.2) über den gesamten registrierten spektralen Bereich bestimmt.<sup>[xv]</sup> Durch Auftragung der ermittelten Koeffizienten  $\zeta_2$  gegen die Ausgangskonzentrationen ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion gemäß Gleichung (2.4) ermitteln, Abbildung 2.5 rechts. Die gesamte Auswertung erfolgte mit einer von Herrn Fischer verfassten MATLAB<sup>®</sup>-Routine.<sup>[46]</sup> Für das in Abbildung 2.5 dargestellte Beispiel konnten für die beiden Geschwindigkeitskonstanten die Werte von  $k_1 = 6,92 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-1} = 4,12 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ermittelt werden. Die gesuchte

<sup>[xv]</sup> Es wurden die Wellenlänge im Bereich  $\pm 5 \text{ nm}$  um den isosbestischen Punkt ausgespart. Es wurde, sofern isosbestische Punkte vorhanden waren, bei allen analogen Auswertungen in dieser Arbeit so verfahren.



Stabilitätskonstante, als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und der Rückreaktion, beträgt  $173 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die ermittelten Geschwindigkeits- und Stabilitätskonstanten aller untersuchten Systeme sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Übersicht über die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion  $k_1$  und  $k_{-1}$  der Gleichgewichtseinstellung der Rhodium-Aromatenkomplexe und die daraus resultierenden Stabilitätskonstanten  $K'$ .<sup>[xiv]</sup>

Ligand	Aromat	$k_1 [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	$k_{-1} [\text{s}^{-1}]$	$K' [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}]$
DPPE	Phenol	38,67	$9,80 \cdot 10^{-2}$	394
	Ethylbenzol	4,14	$2,89 \cdot 10^{-2}$	143
	Mesitylen	0,42	$3,59 \cdot 10^{-4}$	1164
DIPAMP	Phenol	38,58	$3,09 \cdot 10^{-1}$	125
	Ethylbenzol	6,92	$4,12 \cdot 10^{-2}$	173
	Mesitylen	0,84	$5,67 \cdot 10^{-4}$	1490
Me-DuPhos	Phenol	8,90	$3,62 \cdot 10^{-2}$	254
	Ethylbenzol	2,11	$8,14 \cdot 10^{-3}$	259
	Mesitylen	0,66	$1,59 \cdot 10^{-3}$	417
TangPhos	Phenol	687,39	$1,38 \cdot 10^0$	498
	Ethylbenzol	71,45	$5,84 \cdot 10^{-1}$	122
	Mesitylen	20,88	$1,36 \cdot 10^{-1}$	154

Die Aromatenkomplexe  $[\text{Rh}(\text{PP})(\eta^6\text{-Aromat})]\text{BF}_4$  mit Phenol, Ethylbenzol und Mesitylen weisen höhere Stabilitätskonstanten auf und sind somit stabiler als analoge Komplexe mit Benzol und Toluol.<sup>[xvi]</sup> Auch spiegelt sich dieser Sachverhalt in den größeren Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Solvenskomplexes zum Aromatenkomplex und der kleineren Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen wider. Folglich werden die Aromatenkomplexe mit Phenol, Ethylbenzol und Mesitylen schneller gebildet und dissoziieren langsamer als analoge Komplexe mit Benzol und Toluol. Ursache für die größere Stabilität der entsprechenden Aromatenkomplexe ist offenbar der induktive Effekt der Ethyl- (Ethylbenzol) und der Methylgruppen (Mesitylen) sowie der OH-Gruppe (Phenol). Besonders die Mesitylen-Aromatenkomplexe zeichnen sich zumeist im Vergleich zu den übrigen Aromatenkomplexen durch wesentlich größere Stabilitätskonstanten aus. Ursache dafür sind die sehr kleinen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation  $k_{-1}$  der Aromatenkomplexe mit Mesitylen. Auffällig sind ebenso die hohen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_{-1}$  mit TangPhos als Bisphosphanliganden, die Gleichgewichtseinstellung erfolgt deutlich schneller. Dies konnte bereits in früheren Arbeiten mit Benzol und Toluol gezeigt werden.<sup>[xvii]</sup>

<sup>[xvi]</sup> Die Stabilitätskonstanten betragen beispielsweise  $K' = 105 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\eta^6\text{-Benzol})]\text{BF}_4$  und  $K' = 144 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\eta^6\text{-Toluol})]\text{BF}_4$ . Für weitere Stabilitätskonstanten siehe auch Referenz [23].

<sup>[xvii]</sup> Die Geschwindigkeitskonstanten betrugen:  $k_1 = 76,5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-1} = 1,1 \text{ s}^{-1}$  für  $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\eta^6\text{-Benzol})]\text{BF}_4$  und  $k_1 = 98,5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-1} = 8,7 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  für  $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\eta^6\text{-Toluol})]\text{BF}_4$ .<sup>[23]</sup>

Aufgrund der größeren Stabilität der untersuchten Systeme wird also mehr Rhodium als Rhodium-Aromatenkomplex gebunden, sodass sich eine Katalysatordesaktivierung stärker auswirken sollte als bei den Aromatenkomplexen mit Benzol und Toluol.

### 2.3.4 Rhodium-Aromatenkomplexe mit Arylhalogeniden

Mit der in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Methode können lediglich Reaktionssysteme quantifiziert werden, bei denen nur ein Produkt gebildet wird, in diesem Fall der Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\eta^6\text{-Aromat})]\text{BF}_4$ , gemäß Schema 2.1. Außerdem sollte die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation des Aromatenkomplexes  $k_{-1}$  nicht kleiner als  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  sein.<sup>[xviii]</sup>

Für die Quantifizierung von Reaktionssystemen, bei denen weniger stabile Aromatenkomplexe zu erwarten sind, wurden Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodbenzol als Aromaten mit elektronenziehenden Substituenten eingesetzt. Bei der Umsetzung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit einem 10-fachen Überschuss an Fluorbenzol konnten keine Signale des Aromatenkomplexes im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum detektiert werden, Abbildung A 14. Auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit wurde ausschließlich das Vorliegen des reinen Solvenskomplexes unverändert beobachtet, was die erwartete sehr geringe Stabilität des Aromatenkomplexes qualitativ bestätigt. Selbst bei einem 200-fachen Überschuss an Fluorbenzol konnte keine Bildung des gewünschten Aromatenkomplexes verzeichnet werden. Mit den Arylhalogeniden Brom- und Iodbenzol konnte ebenfalls keine Signale für einen Aromatenkomplex im  $^{31}\text{P}$ -NMR registriert werden. Allerdings wurde mit beiden Aromaten jeweils vollständig eine neue unbekannte Spezies detektiert. Genauere Untersuchungen und Ergebnisse werden in Kapitel 3 ausführlich diskutiert.

Auch unter Verwendung von Chlorbenzol entstand diese neue unbekannte Spezies, wenngleich erheblich langsamer. Zunächst konnte erst einmal bei der Umsetzung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit einem Überschuss an Chlorbenzol (Verhältnis 1:100) unmittelbar nach Zusammengeben der Reaktionspartner im  $^{31}\text{P}$ -NMR vorrangig der Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]\text{BF}_4$  neben dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  detektiert werden, siehe Abbildung 2.6. Die weiteren Signale zwischen 70 ppm und 75 ppm lassen sich dem Aromaten-verbrückten Dimer  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})\text{BF}_4]_2$ , welches bei hoher Konzentration des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in koordinierenden Lösungsmitteln im Gleichgewicht neben diesem vorliegt, zuordnen.<sup>[9]</sup> Dieses Gleichgewicht zwischen Solvenskomplex und Aromaten-verbrücktem Dimer<sup>[xix]</sup> zeigt auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von in  $\text{MeOH-d}_4$  gelösten Kristallen des Dimer-Komplexes in Abbildung A 15.

---

<sup>[xviii]</sup> Die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation des Aromatenkomplexes  $k_{-1}$  wird aus dem Achsenabschnitt der linearen Auftragung von  $\zeta_2$  gegen die Summe der Anfangskonzentrationen nach Gleichung (2.4) (siehe beispielhaft Abbildung 2.5 rechts) erhalten. Wenn der Wert der gesuchten Geschwindigkeitskonstante  $k_{-1}$  zu klein ist, kann durch Messfehler oder Abweichungen der Messwerte der Achsenabschnitt fälschlicherweise sogar negative Werte annehmen.

<sup>[xix]</sup> Die Equilibrierung zwischen dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und dem Aromaten-verbrückten Dimer  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})\text{BF}_4]_2$  erfolgt im Vergleich zur weiteren Reaktion des Arylhalogenides so schnell, dass in den folgenden Betrachtungen der Solvenskomplex und das Aromaten-verbrückte Dimer immer zusammen als eine Spezies betrachtet werden.

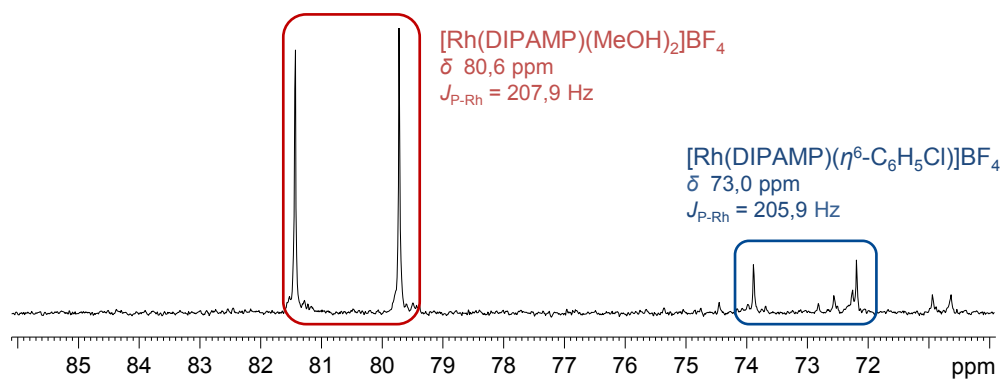


Abbildung 2.6:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit 1,0 mmol Chlorbenzol (1:100) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$  unmittelbar nach Zusammengeben der Reaktionspartner.<sup>[vii]</sup>

Um nachzuweisen, dass es sich bei der in Abbildung 2.6 bei 73,0 ppm detektierten Spezies um den Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]\text{BF}_4$  handelt, wurde zusätzlich ein  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektrum gemessen, Abbildung A 16. Neben der für kationische Rhodium-Aromatenkomplexe typischen P-Rh-Kopplung von 200 bis 210 Hz bestätigt auch die charakteristische Rhodium-Verschiebung mit  $\delta_{\text{Rh}}$  -871 ppm den Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]\text{BF}_4$ .<sup>[35]</sup>

Erst nach zwei Tagen Reaktionszeit wurden neben dem Aromatenkomplex auch der  $\mu_3$ -Chloro-verbrückte Rhodium-Dreikernkomplex  $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ <sup>[55]</sup> und eine neue unbekannte Spezies detektiert, siehe Abbildung A 17.

Es konnte gezeigt werden, dass zunächst nur der Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]\text{BF}_4$  neben dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  vorliegt, ehe sich weitere Spezies bilden. Die Stabilitätskonstante des Aromatenkomplexes sollte also bestimmt werden können. Da eine sehr kleine Stabilitätskonstante erwartet wurde und mit einer relativ langsamen Gleichgewichtseinstellung zu rechnen war, sollte die Stabilitätskonstante durch UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Titration ermittelt werden, ohne die Gleichgewichtseinstellung selbst zu beobachten. Es wurde das Chlorbenzol zum vorgelegten Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  titriert und jeweils nach Abwarten der Gleichgewichtseinstellung zwischen Solvenskomplex, freiem Aromaten und Aromatenkomplex ein UV/Vis-Spektrum registriert. Insgesamt wurden in 17 Schritten jeweils 0,3 ml an unverdünntem Aromat zum Solvenskomplex zudosiert. Nach jeder Zugabe wurden vier Minuten bis zur Gleichgewichtseinstellung gewartet und dann ein Spektrum registriert. Mit Zudosieren, Abwarten bis zur Gleichgewichtseinstellung und jeweils dreifacher, reproduzierbarer Spektrenregistrierung dauerte der gesamte Versuch drei Stunden. Da, anders als in der NMR-Spektroskopie, bei den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wird, wurde davon ausgegangen, dass sich in diesen drei Stunden nur der Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]\text{BF}_4$  gebildet hat.<sup>[xx]</sup> In Abbil-

<sup>[xx]</sup> Für die UV/Vis-Versuche werden Reaktionslösungen mit Konzentrationen von  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  eingesetzt. Im Vergleich zu den NMR-Experimenten sind die eingesetzten Konzentrationen in etwa um eine Zehnerpotenz kleiner. Bei Reaktionen 2. oder höherer Ordnung hängt die Reaktionsgeschwindigkeit auch von den Ausgangskonzentrationen ab. Je kleiner die Konzentrationen sind, desto langsamer wird auch die Reaktion. Deshalb ist davon auszugehen, dass es bei den kleinen eingesetzten Konzentrationen in den UV/Vis-Versuchen länger dauert bis die, die Auswertung störenden, weiteren Spezies entstehen.

dung A 18 sind die resultierenden UV/Vis-Spektren der Titration dargestellt. Bei der Wellenlänge von 402,8 nm zeichnet sich ein deutlicher isosbestischer Punkt ab. Auch die Geraden im Extinktionsdiagramm bestätigen die erwartete kinetisch einheitliche Reaktion, Abbildung A 19. Abbildung A 20 zeigt die Extinktionsänderung in Abhängigkeit von der Konzentration bei der Wellenlänge 440 nm, einem Spektralbereich mit einer relativ großen Extinktionsänderung. Durch nichtlineare Anpassung der Extinktions-Konzentrations-Daten nach Gleichung (2.8)<sup>[54]</sup> ergibt sich eine Stabilitätskonstante von  $6 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Das ist die kleinste jemals mit der Methode und dem Messgerät ermittelte Stabilitätskonstante. Die Auswertung erfolgte ohne Iteration, da wie bereits gezeigt, im Bereich kleiner Stabilitätskonstanten die Konzentration an freiem Aromat gleich der Ausgangskonzentration des Aromaten gesetzt werden kann ( $[B]=[B]_0$ ). Mit Brom- und Iodbenzol war die Bestimmung der Stabilitätskonstante des jeweiligen Aromatenkomplexes nicht möglich, da sich die neu entstehenden Spezies zu schnell bilden und die Aromatenkomplexe nicht lange genug separat vorliegen.

## 2.4 Zusammenfassende Betrachtungen

Die Bildung von Rhodium-Aromatenkomplexen des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP})(\eta^6\text{-Aromat})]\text{BF}_4$  führt prinzipiell zu einer Desaktivierung katalytischer Reaktionen, da diese Aromatenkomplexe sehr stabile  $18 \text{ e}^-$ -Komplexe sind. Der Teil des Rhodiums, der in Form des Aromatenkomplexes gebunden ist, steht nicht mehr für die eigentliche Katalyse zur Verfügung.

In dieser Arbeit wurden die Stabilitätskonstanten ausgewählter Rhodium-Aromatenkomplexe quantifiziert und mit literaturbekannten Werten verglichen. Für die Liganden DPPE, DIPAMP, Me-DuPhos und TangPhos und die Aromaten Phenol, Ethylbenzol und Mesitylen wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung und die Dissoziation der jeweiligen Rhodium-Aromatenkomplexe bestimmt. Durch den jeweiligen elektronenschiebenden Substituenten sind diese Aromatenkomplexe stabiler als ihre analogen Benzol- oder Toluolkomplexe.

Es sollte ebenfalls die Stabilität von Rhodium-Aromatenkomplexen für Aromaten mit elektronenziehenden Substituenten quantifiziert werden, da für diese Komplexe sehr viel kleinere Stabilitäten zu erwarten sind. Dazu wurden die Arylhalogenide Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodbenzol als Aromaten eingesetzt. Für den Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Chlorbenzol})]\text{BF}_4$  wurde zwar über UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Titration eine Stabilitätskonstante, welche erwartungsgemäß mit  $6 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  sehr klein ist, bestimmt, überraschenderweise ist dieser Komplex jedoch nicht sehr stabil, sondern stellt vielmehr ein Zwischenprodukt bei der oxidativen Addition des Chlorbenzols an den Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  dar.

Weiterhin wurden die Stabilitätskonstanten der Rhodium-Aromatenkomplexe mit Ethylbenzol als Aromaten über UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Titration bestimmt. Für die Rhodium-Aromatenkomplexe mit größeren Stabilitätskonstanten erfolgte in Ergänzung zur klassischen Verfahrensweise die Auswertung der Spektren nach einer iterativen Methode.

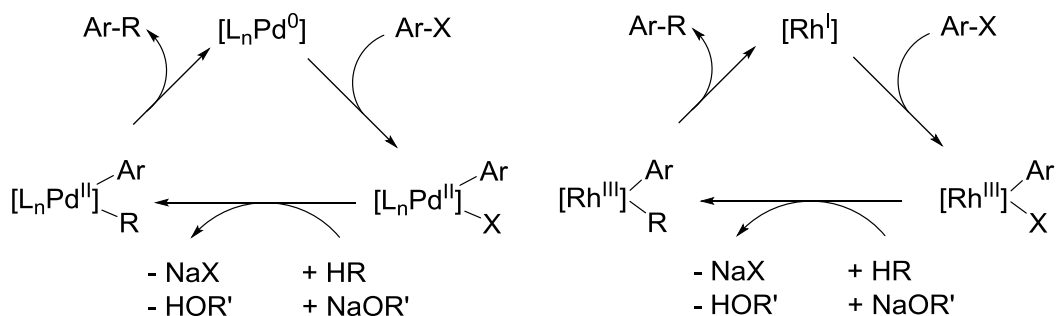
### 3 Die oxidative Addition von Arylhalogeniden an kationische Rhodium-Bisphosphankomplexe als Vorstufe für eine C-C-Bindungsbildung

#### 3.1 Allgemeine Einführung zur oxidativen Addition und C-C-Bindungsbildung

In Kapitel 2 sollte die Stabilität von Aromatenkomplexen des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP})(\eta^6\text{-Aromat})]\text{BF}_4$  durch Umsetzung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit den Arylhalogeniden Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodbenzol quantifiziert werden. Dabei zeigte sich in den Versuchen mit Chlorbenzol, dass zwar der erwartete Aromatenkomplex gebildet wird, dieser jedoch nicht stabil ist und sich in eine neue, zunächst unbekannte Spezies umwandelt (Abbildung A 17). Wie später gezeigt wird, handelt es sich dabei um das Produkt der oxidativen Addition von Chlorbenzol an den kationischen Rhodium-Solvenskomplex. Für die Substrate Brom- und Iodbenzol konnte jeweils ebenfalls diese Bildung einer neuen, unbekannten Spezies beobachtet werden.

Da die oxidative Addition von Arylhalogeniden den ersten Schritt einer klassischen C-C-Bindungsbildung darstellt, erschien es sinnvoll, diese näher zu untersuchen. In diesem Kapitel wird deshalb die oxidative Addition von Arylhalogeniden an kationische Rhodiumkomplexe ausführlich beschrieben. Es wird dabei sowohl auf die Bildung und die Charakterisierung der Komplexe der oxidativen Addition als auch auf ihre Anwendung in der C-C-Bindungsknüpfung eingegangen.

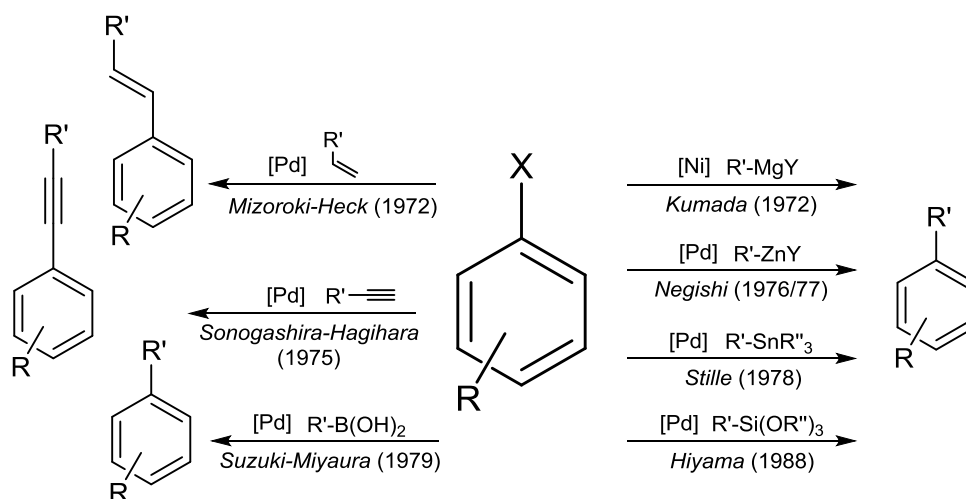
Die oxidative Addition ist ein bedeutender Elementarschritt der metallorganischen Komplexkatalyse. Ein Substratmolekül lagert sich an einen niedervalenten Metallkomplex an, dessen Koordinationszahl, Oxidationsstufe und Valenzelektronenzahl durch die Koordination um zwei erhöht wird.<sup>[56]</sup> Für die klassische Übergangsmetallkomplex-katalysierte Kohlenstoff-Kohlenstoff- und auch Kohlenstoff-Heteroatom-Kupplung ist die oxidative Addition eines Arylhalogenides der entscheidende erste Reaktionsschritt. Nach Koordination des zweiten Substrates, der Transmetallierung, führt die reduktive Eliminierung als Umkehr der oxidativen Addition anschließend meist zur Produktbildung, womit der Katalysezyklus geschlossen wird, Schema 3.1.



Schema 3.1: Allgemeiner  $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{II}}$ -Katalysezyklus für die Kupplung von Arylhalogeniden mit Kohlenwasserstoffen (links) und analoger  $\text{Rh}^{\text{I}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ -Katalysezyklus im Vergleich (rechts).<sup>[57]</sup>

Diese für die organische Synthese bedeutsamen Übergangsmetallkomplex-katalysierten Kupplungsreaktionen werden häufig auch als Kreuzkupplungen bezeichnet, da zwei Kohlenwasserstoffreste von verschiedenen Molekülen quasi über Kreuz miteinander gekuppelt werden. Die bekanntesten Übergangsmetallkomplex-katalysierten Kupplungsreaktionen<sup>[58]</sup> sind in Schema 3.2 dargestellt.

Eine der ersten Palladiumkomplex-katalysierten Kupplungsreaktionen war die Verknüpfung von Arylhalogeniden (und Vinylhalogeniden) mit Alkenen, die *Mizoroki-Heck-Reaktion*.<sup>[58a]</sup> Werden statt Alkenen Alkine an Arylhalogenide gekuppelt, handelt es sich um die *Sonogashira-Hagihara-Reaktion*.<sup>[58b]</sup> Kommen Boronsäuren zum Einsatz, wird von der *Suzuki-Miyaura-Reaktion* gesprochen.<sup>[58c]</sup> Weitere bedeutende Metall-katalysierte C-C-Kupplungen von Organylhalogeniden mit Organometallverbindungen sind die *Kumada-Reaktion*<sup>[58d]</sup> (Nickelkomplex-katalysiert mit Grignardreagenzien), die *Negishi-Reaktion*<sup>[58e]</sup> (Palladiumkomplex-katalysiert mit Organozinkverbindungen), die *Stille-Reaktion*<sup>[58f]</sup> (Palladiumkomplex-katalysiert mit Organozinnverbindungen) und die *Hiyama-Reaktion*<sup>[58g]</sup> (Palladiumkomplex-katalysiert mit Organosilanen), Schema 3.2. *Negishi*, *Heck* und *Suzuki* wurden 2010 in Anerkennung ihrer Leistungen mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.<sup>[59]</sup>



Schema 3.2: Übersicht der bekanntesten Übergangsmetallkomplex-katalysierten Kupplungsreaktionen mit Arylhalogeniden.

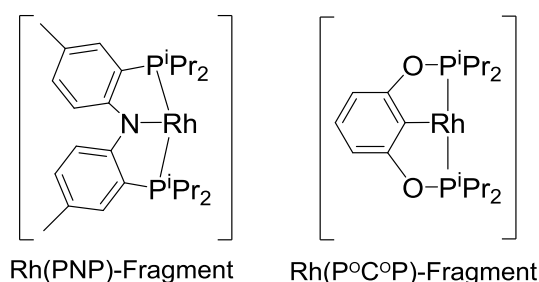
Die in Schema 3.2 dargestellten Kupplungsreaktionen werden hauptsächlich mit Palladiumkomplexen durchgeführt. Referenz [60] enthält wichtige Übersichtsartikel zu dieser Thematik. Konkrete weitere Artikel finden sich in Referenz [61]. Eine Zusammenstellung von katalytischen Arylierungen insbesondere mit Palladiumkomplexen findet sich in Referenz [62].

Aber auch Nickel-<sup>[63]</sup>, Platin-<sup>[64]</sup> oder Eisenkomplex<sup>[65]</sup>-katalysierte Kupplungsreaktionen werden vielfach zur C-C-Bindungsbildung genutzt. In den letzten Jahren sind auch einige Beispiele mit Rhodiumkomplexen beschrieben worden.<sup>[66]</sup> Allerdings liegt in diesen Veröffentlichungen das Hauptaugenmerk eher auf der Synthese neuer Produkte als in der mechanistischen Betrachtung der einzelnen Elementarschritte.

Ausführliche Arbeiten mit Rhodiumkomplexen, die sowohl die mechanistischen Aspekte der einzelnen Elementarschritte, als auch die Bildung neuer Produkte durch

C-C-Bindungsbildung untersuchen, gibt es lediglich von *Ozerov et al.*<sup>[57]</sup> In Schema 3.1 ist der in diesen Veröffentlichungen vorgeschlagene Mechanismus der oxidativen Addition, Transmetallierung und reduktiven Eliminierung am Rhodium im Vergleich zu dem bekannten Palladiumkomplex-Katalysezyklus vorgestellt. Obwohl sich Rhodium und Palladium in ihrer Anzahl an d-Elektronen unterscheiden ( $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{II}}$ :  $d^{10}/d^8$ ,  $\text{Rh}^{\text{I}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ :  $d^8/d^6$ ), läuft der Rhodium-Katalysezyklus analog dem Palladium-Katalysezyklus ab, hierbei handelt es sich bei dem eingesetzten Rhodiumkomplex aber um Rhodium der Oxidationsstufe I.

Als Liganden kommen in den Arbeiten von *Ozerov et al.* sogenannte Pinzerliganden zum Einsatz. Die Fragmente der am häufigsten eingesetzten Rhodium-Pinzerkomplexe,  $\text{Rh}(\text{PNP})$  und  $\text{Rh}(\text{P}^{\circ}\text{C}^{\circ}\text{P})^{\text{[xxi]}}$ , sind in Schema 3.3 dargestellt.



Schema 3.3: Die von *Ozerov et al.* eingesetzten Rhodium-Pinzerkomplexe:  $\text{Rh}(\text{PNP})$ -Fragment (links) und  $\text{Rh}(\text{P}^{\circ}\text{C}^{\circ}\text{P})$ -Fragment (rechts).<sup>[57]</sup>

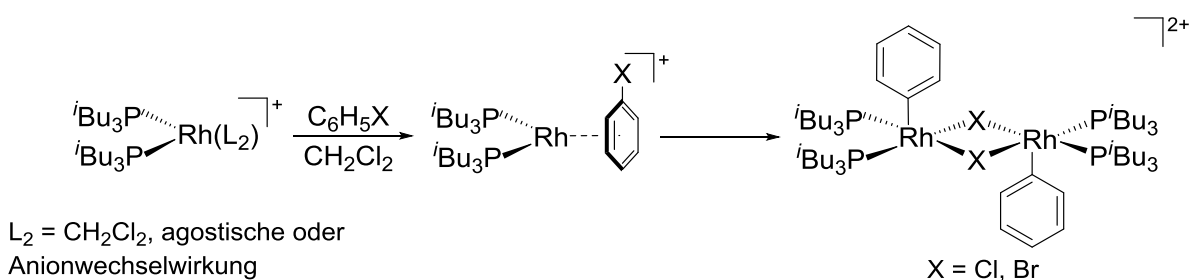
In der ersten Arbeit von *Ozerov et al.* aus dem Jahr 2006 wurden sowohl die oxidative Addition der Arylhalogenide Chlor-, Brom- und Iodbenzol, als auch die reduktive Eliminierung, die durch Zugabe von Phenyllithium zur Bildung von Biphenylen führt, am  $\text{Rh}(\text{PNP})$ -Pinzerkomplex (Schema 3.3 links) beschrieben. Außerdem wurde gezeigt, dass die C-X oxidative Addition gegenüber der C-H oxidativen Addition für den  $\text{Rh}(\text{PNP})$ -Pinzerkomplex thermodynamisch bevorzugt ist.<sup>[57a]</sup> Ergebnisse zur Kinetik und Thermodynamik der oxidativen Addition von Thioethern, Distickstoffverbindungen und Olefinkomplexen mit demselben Pinzerkomplex wurden 2007 von *Ozerov et al.* veröffentlicht.<sup>[57b]</sup> Die oxidative Addition von Silylhalogeniden wurde ebenfalls beschrieben.<sup>[57c]</sup> Nachdem die reduktive Eliminierung mit dem PNP-Pinzerliganden langsam verlief,<sup>[57a]</sup> sollte diese durch einen weniger elektronenschiebenden Pinzerliganden beschleunigt werden. Es wurde ein  $(\text{P}^{\circ}\text{C}^{\circ}\text{P})$ -Ligand synthetisiert (Schema 3.3 rechts) und erfolgreich in der *Kumada-Kupplung* von *Grignard*-verbindungen mit Aryliodiden eingesetzt.<sup>[57d]</sup> Studien zur oxidativen Addition von *meta*- und *para*-substituierten Arylhalogeniden mit dem  $\text{Rh}(\text{PNP})$ -Pinzerkomplex finden sich in Referenz [57e]. Bei den *meta*-substituierten Arylen bildeten sich Rotamere durch die eingeschränkte Rotation um die  $\text{Rh-C}_{\text{Aryl}}$ -Achse. Reaktionen von Arylhalogeniden mit den Substituenten  $p\text{-NO}_2$  oder  $p\text{-CO}_2\text{Me}$  und oxidative Additionen mit halogenfreien Edukten wie Nitrobenzol oder Ethylbenzoat führten zu C-H-oxidativen Additionsprodukten, welche allerdings thermodynamisch instabil sind und durch Thermolyse in ihre Isomere zerfallen.

In jüngeren Arbeiten von *Ozerov et al.* wurde sowohl die C-N- als auch die C-S-Bindungsbildung ausführlich untersucht. Mechanistische Untersuchungen der Kupplung von

<sup>[xxi]</sup> Diese Schreibweise wird in der angegebenen Literatur von *Ozerov et al.* verwendet.

Arylbromiden oder -chloriden sowie Alkyl- und Arylthiolen zeigten, dass der  $\text{Rh}(\text{P}^\circ\text{C}^\circ\text{P})$ -Komplex gegenüber dem  $\text{Rh}(\text{PNP})$ -Komplex zu bevorzugen ist.<sup>[57f]</sup> Auch bei der katalytischen Aminierung von Arylchloriden und -bromiden wird bevorzugt der  $\text{Rh}(\text{P}^\circ\text{C}^\circ\text{P})$ -Komplex eingesetzt.<sup>[57g]</sup> Es wurden TON's von 6-15 erzielt. Mit Nicht-Pinzerliganden wie beispielsweise einzähnigen Phosphinen wurden *keine* Umsätze erzielt. Es wurden dazu Versuche mit dem *in situ* System  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und  $\text{PCy}_3$  im Verhältnis 1:2 beschrieben.<sup>[57g]</sup>

Neben diesen Arbeiten mit Rhodium-Pinzerkomplexen gibt es lediglich drei Veröffentlichungen zur oxidativen Addition von Arylhalogeniden an kationische Rhodium-Bisphosphankomplexe der Arbeitsgruppe um *Weller*.<sup>[67]</sup> Zunächst berichteten *Weller et al.* 2008 von einem Rhodium(I)-Bisphosphankomplex, der durch oxidative Addition von Chlorbenzol in Dichlormethan zu einer Chlor-verbrückten dimeren Spezies führte.<sup>[67a]</sup> Bemerkenswert ist, dass zunächst der Aromatenkomplex mit Chlorbenzol ( $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ ) gebildet wurde, welcher NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, ehe sich das Produkt der oxidativen Addition, die dimere Halogen-verbrückte Spezies  $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\mu_2\text{-Cl})_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$  ausgebildet hat, siehe Schema 3.4.<sup>[xxii]</sup> Ein analoger Komplex wurde auch mit Brombenzol als Arylhalogenid dargestellt. Die Abwesenheit eines koordinationsfähigen Lösungsmittels führt wahrscheinlich zur Dimerisierung.



Schema 3.4: Bildung eines dimeren Produktes der oxidativen Addition eines Arylhalogenides an einen kationischen Rhodium-Bisphosphankomplex mit einem Aromatenkomplex als Intermediat nach *Weller et al.*<sup>[67a]</sup>

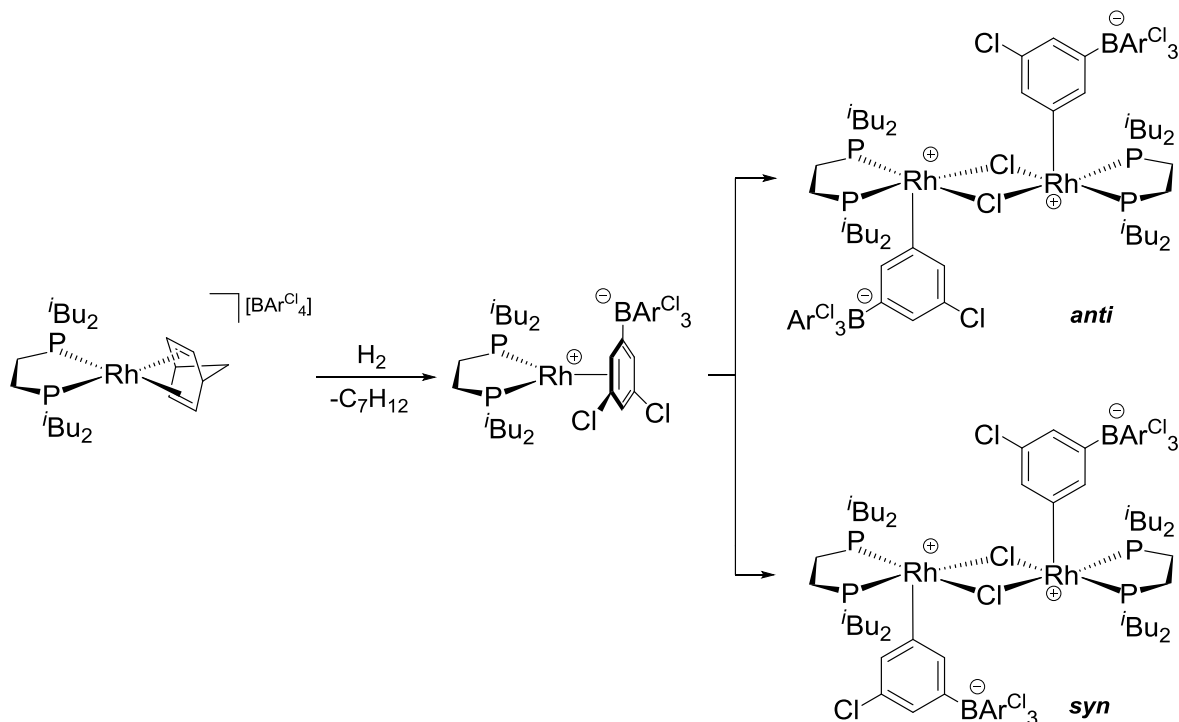
In einer weiteren Arbeit von *Weller et al.* wurde 2010 die Reaktivität des  $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2]^+$ -Fragmentes mit substituierten Arylbromiden untersucht.<sup>[67b]</sup> Mit *meta*- und *para*-substituierten Arylbromiden (*p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Br}$ , *p*- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{Br}$  und *m*- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{Br}$ ) wurden ebenfalls dimere Rh(III)-Komplexe durch die oxidative Addition der Arylbromide gebildet ( $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2(\textit{p}\text{-ClC}_6\text{H}_4)(\mu_2\text{-Br})_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2(\textit{p}\text{-MeC}_6\text{H}_4)(\mu_2\text{-Br})_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$  und  $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2(\textit{m}\text{-MeC}_6\text{H}_4)(\mu_2\text{-Br})_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$ ), siehe Schema A 2.

[xxii] Dass die Bildung des Produktes der oxidativen Addition über ein Intermediat mit einem  $\eta^6$ -gebundenen Arylhalogenid verläuft, wurde bereits von *Budzelaar et al.* 2002 beschrieben. In dieser Arbeit wurde allerdings die Konkurrenz zwischen der Aromatenkomplexbildung und der oxidativen Addition von Arylhalogeniden mit einem Rhodiumkomplex mit einem *Diimidat-Liganden* untersucht. Mit Chlorbenzol und Brombenzol wurden dimere Spezies durch die oxidative Addition erhalten ( $[\{\text{L}_{\text{Me}}\text{Rh}(\text{Ph})(\mu\text{-X})\}_2]$  mit  $\text{L}_{\text{Me}} = \text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}$ ,  $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), während Fluorbenzol zu dimeren inversen Sandwich-Komplexen ( $[\{\text{L}_{\text{Me}}\text{Rh}\}_2(\textit{anti}\text{-}\mu\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{F})]$ ) führte. Für das Fluorbenzol konnte ein  $\eta^4$ -Komplex ( $[\text{L}_{\text{Me}}\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{F})]$ ) als Intermediat nachgewiesen werden. Bei Brom- und Chlorbenzol gelang dies selbst bei tiefen Temperaturen nicht. Da aber Fluorbenzol als schwächster  $\pi$ -Donor im Vergleich zu Brom- und Chlorbenzol einen  $\pi$ -Komplex formt, schließen die Autoren darauf, dass sich mit Brom- und Chlorbenzol auch so ein intermediärer  $\pi$ -Komplex ausbilden müsste (Schema A 1).<sup>[68]</sup>



Mit dem *ortho*-substituierten  $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Me}$  fand keine oxidative Addition, sondern eine Produktbildung statt, bei der Toluol eliminiert wurde und sich durch CH-Aktivierung eines Isobutylphosphines der ebenfalls dimere Komplex  $[\text{Rh}\{\text{P}^i\text{Bu}_2(\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2)\}(\text{P}^i\text{Bu}_3)(\mu_2\text{-Br})_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$  gebildet hat, siehe Schema A 3.<sup>[67b]</sup>

Eine weitere Arbeit von *Weller et al.* aus dem Jahr 2013 belegte dann das erste Mal die oxidative Addition von Arylhalogeniden an einen Rhodium(I)-Komplex mit einem chelatisierenden Bisphosphanliganden, Schema 3.5.<sup>[67c]</sup>

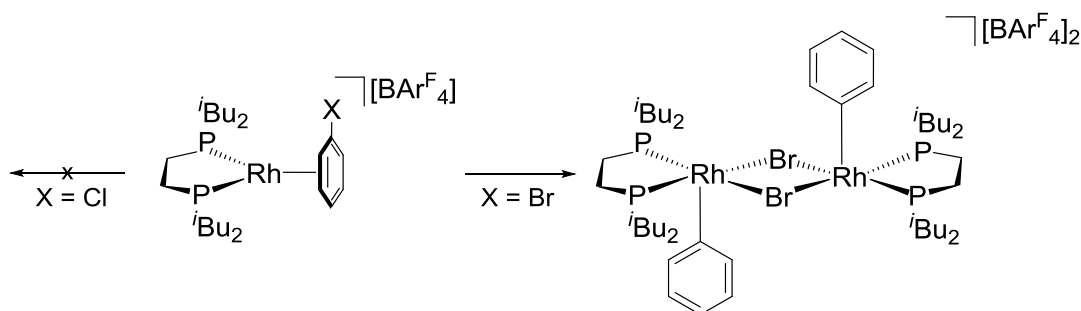


Schema 3.5: Oxidative Addition des  $[\text{BAR}^{\text{Cl}}_4]^-$ -Anions an einen Rhodiumkomplex mit dem chelatisierenden Bisphosphanliganden  $^i\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2$  nach *Weller et al.*<sup>[67c]</sup>

Das Anion  $[\text{B}(3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$  ( $[\text{BAR}^{\text{Cl}}_4]^-$ ) wurde oxidativ addiert und führte ebenfalls zur dimeren Chloro-verbrückten Spezies. Dies geschah sowohl in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) als auch als Festkörperreaktion. Zunächst wurde in wenigen Minuten ebenfalls ein Aromatenkomplex gebildet, welcher erfolgreich isoliert und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Anschließend fand eine oxidative Addition des Arylhalogenides aus dem Anion unter Dimerisierung statt. Nach 14 Tagen hatte sich der Aromatenkomplex in ein  $\mu_2$ -Chloro-verbrücktes dimeres Produkt umgewandelt, Schema 3.5. Im Festkörper bildeten sich sowohl das *syn*- als auch das *anti*-Produkt zu 50 %. In Lösung formierte sich ausschließlich das *anti*-Produkt, welches thermodynamisch bevorzugt ist.

Nachdem *Weller et al.* 2008 mit dem einzähnigen Liganden  $(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2$  zeigen konnten, dass sich zunächst der Komplex  $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  bildet und anschließend die oxidative Addition von Chlorbenzol zur Bildung des dimeren Rh(III)-Komplexes  $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\mu_2\text{-Cl})_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$  führt, sollte die analoge Komplexbildung auch mit dem chelatisierenden Bisphosphanliganden  $^i\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2$  gezeigt werden. Jedoch konnte hierbei weder in Lösung noch als Festkörperreaktion eine oxidative Addition beobachtet werden. Es bildete sich ausschließlich der Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(^i\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ , Schema 3.6. Mit Brombenzol hingegen wurde

die Bildung des dimeren  $\mu_2$ -Bromo-verbrückten Komplexes als Resultat der oxidativen Addition beobachtet, wahrscheinlich aufgrund der schwächeren C-Br-Bindung im Vergleich zur C-Cl-Bindung.



Schema 3.6: Oxidative Addition von Brombenzol an einen Rhodiumkomplex mit einem chelatisierenden Bisphosphanliganden nach *Weller et al.* Mit Chlorbenzol verbleibt die Reaktion auf der Stufe des Aromatenkomplexes, wodurch keine C-Cl Aktivierung stattfindet.<sup>[67c]</sup>

Die literaturbekannten Arbeiten zu Rhodiumkomplexen mit Bisphosphanliganden beschäftigen sich ausschließlich mit der oxidativen Addition von Arylhalogeniden und nicht mit der Koordination eines zweiten Substrates, der Transmetallierung, und schließlich mit der zur Produktbildung führenden reduktiven Eliminierung. Auch eine jüngere Arbeit von *Weller et al.* zeigte lediglich die Möglichkeiten der C-S- und C-H-Aktivierung, diesmal ebenfalls mit einem Pinzerkomplex, dem Rh(POP)-Xantphos-Pinzerkomplex.<sup>[69]</sup> Eine Anwendung dieser Komplexe in der Katalyse wurde nicht diskutiert.

Die Literaturrecherche zur oxidativen Addition von Arylhalogeniden an kationische Rhodiumkomplexe ergab zusammengefasst einige Arbeiten der Gruppe um *Ozerov et al.*, in denen Rhodiumkomplexe mit Pinzerliganden untersucht wurden. Dabei wurde sowohl die Charakterisierung dieser Komplexe als auch deren Einsatz in der C-C-Bindungsbildung beschrieben. Allerdings zeigte sich, dass die Synthese der Rhodium-Pinzerkomplexe sehr aufwendig ist. Zu kationischen Rhodiumkomplexen mit Bisphosphanliganden wurden bisher lediglich drei Arbeiten von *Weller et al.* veröffentlicht. Allerdings wurde jeweils nur auf die oxidative Addition eingegangen. Vom Einsatz der jeweiligen Komplexe beispielsweise in C-C-Kupplungsreaktionen wurde nicht berichtet. In den folgenden Kapiteln wird daher, neben dem Schwerpunkt der Bildung und Charakterisierung der Komplexe der oxidativen Addition von Arylhalogeniden an kationische Rhodium-Bisphosphankomplexe, ebenfalls auf die Möglichkeit des Einsatzes dieser Spezies als Katalysatoren in der C-C-Bindungsbildung eingegangen. Eingesetzt werden dabei erstmalig die klassisch zugänglichen kationischen Rhodium-Bisphosphan-Solvenskomplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ , welche bereits in Kapitel 1.2 vorgestellt wurden.

### 3.2 Bildung und Charakterisierung der Komplexe der oxidativen Addition

Zunächst wurden die Untersuchungen zur Bildung der Komplexe der oxidativen Addition mit dem Liganden DIPAMP und den Arylhalogeniden Chlor-, Brom- und Iodbenzol in MeOH

durchgeführt. Vorversuche hatten bereits gezeigt, dass Fluorbenzol keine Reaktion zeigt. Es wurde jeweils der Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit einem Überschuss an Arylhalogenid umgesetzt und ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Mit allen Arylhalogeniden wurden entsprechende Produkte der oxidativen Addition erhalten. Abbildung 3.1 zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktion des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit Brombenzol im Verhältnis 1:100 in  $\text{MeOH-d}_4$ .<sup>[vii]</sup> Es sind zwei Dubletts bei 86,5 ppm und 83,6 ppm und zwei weitere Dubletts mit sehr geringer Intensität bei 78,9 ppm und 77,9 ppm erkennbar. Parallel dazu konnten aus einer analogen Reaktionslösung Einkristalle gewonnen und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, Abbildung 3.1.

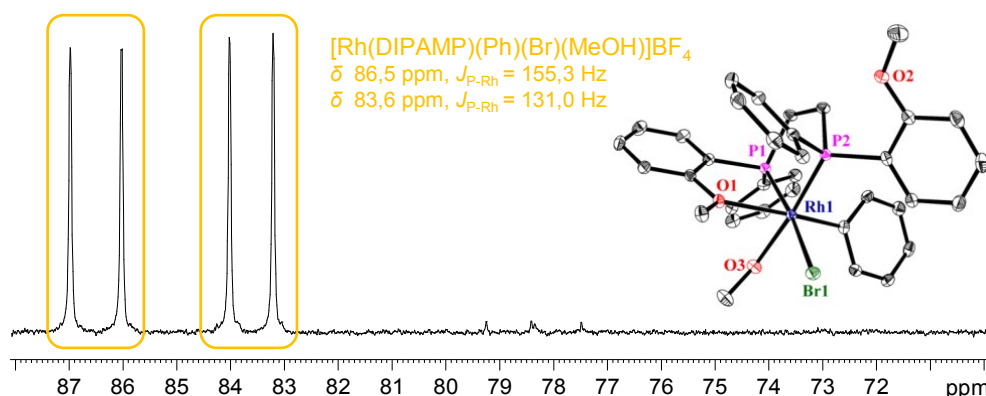


Abbildung 3.1:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit 1,0 mmol Brombenzol (1:100) in 0,7 ml  $\text{MeOH-d}_4$ . ORTEP-Darstellung des Kationes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]^+$ . Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Der isolierte Komplex entspricht dem monomeren Rhodium(III)-Komplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  und ist damit das Resultat der oxidativen Addition von Brombenzol an den kationischen Solvenskomplex. Das Rhodium weist neben den Bindungen zu den beiden Phosphoratomen des Bisphosphanliganden eine Koordination zum Sauerstoffatom der Anisylgruppe des Liganden auf. In Kombination mit dem gebundenen Phenylrest, dem Bromatom und einem Lösungsmittelmolekül ergibt sich die Koordinationszahl sechs. Die Koordinationsumgebung des Metallzentrums ist verzerrt quadratisch bipyramidal. Die beiden Phosphoratome, das Brom- und das Sauerstoffatom des koordinierenden Lösungsmittels bilden die quadratische Grundfläche. Ein Kohlenstoffatom der Phenylgruppe sowie das Sauerstoffatom der Anisylgruppe bilden die Spitzen der Bipyramide. Die Koordination vom Rhodium zum Sauerstoffatom der Anisylgruppe im Liganden ist mit 2,339 Å etwas länger als die Koordination zwischen dem Rhodium und dem Sauerstoffatom des Lösungsmittelmoleküles (2,175 Å). Weitere ausgewählte Bindungslängen (Tabelle A 5) und Winkel (Tabelle A 6) sind im Anhang der vorliegenden Arbeit zusammengefasst.

Um zu überprüfen, ob die Molekülstruktur des Kristalls auch in Lösung vorliegt, spricht dem gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum entspricht, wurden die Einkristalle des Komplexes bei tiefer Temperatur gelöst und mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das dazugehörige Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum und das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach dem Aufwärmen auf

Raumtemperatur sind in Abbildung A 21 und Abbildung A 22 dargestellt. <sup>[xxiii]</sup> Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei -70 °C sind die beiden Dubletts verschoben und liegen bei 87,3 ppm und 88,4 ppm. Die Kopplungen in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren bei -70 °C und 25 °C stimmen jedoch überein. Es wurde außerdem ein <sup>31</sup>P-<sup>103</sup>Rh{<sup>1</sup>H}-Korrelations-NMR-Spektrum gemessen und die Rh-Verschiebung mit  $\delta_{\text{Rh}}$  -1564 ermittelt (Abbildung A 23).

Wird statt Brom- das entsprechende Iodbenzol eingesetzt, wird das in Abbildung 3.2 dargestellte <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum mit zwei Dubletts bei 88,5 ppm und 79,8 ppm erhalten.

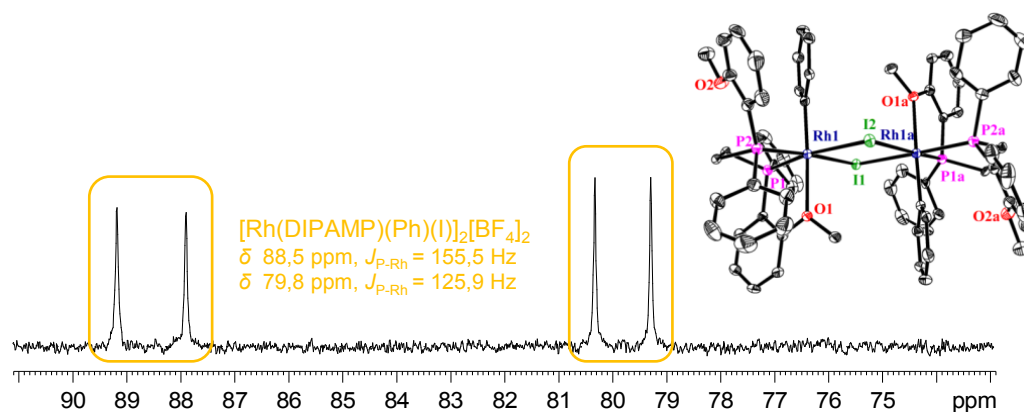


Abbildung 3.2: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Umsetzung von 1,0 · 10<sup>-2</sup> mmol des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] mit 1,0 mmol Iodbenzol (1:100) in 0,7 ml MeOH-d<sub>4</sub>. ORTEP-Darstellung des Kationes [Rh(DIPAMP)(Ph)(I)]<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Auch mit Iodbenzol konnten Einkristalle isoliert werden, Abbildung 3.2. Durch die oxidative Addition des Iodbenzols an den kationischen Solvenskomplex ist der zweikernige Rhodium(III)-Komplex [Rh(DIPAMP)(Ph)(I)]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> entstanden. Die Auswertung der diffraktometrischen Messdaten ergab, dass das Komplexkation zwei  $\mu_2$ -Iodo-verbrückte Rh(III)-Ionen beinhaltet, welche jeweils sechsfach koordiniert sind. Das Koordinationspolyeder kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Die asymmetrische Einheit entspricht der Hälfte des Moleküls, wobei sich die verbrückenden Iodatome auf einer C<sub>2</sub>-Achse befinden. Die zwei quadratischen Grundflächen, gebildet durch die Phosphoratome der Liganden und die verbrückenden Iodatome liegen in einer Ebene. An jedes der beiden Rhodiumzentren koordiniert nach oxidativer Addition ein Phenylrest und ein Iodatom. Auch die Koordination zum Sauerstoffatom der Anisylgruppe des Liganden tritt an beiden Rhodiumzentren erneut auf. Die Rhodium-Iod-Bindung besitzt mit 2,699 Å im Vergleich zur Rhodium-Brom-Bindung (2,556 Å) in der Molekülstruktur in Abbildung 3.1 eine größere Bindungslänge. Aufgrund dieser längeren Bindung ist ausreichend Platz für die Koordination der zweiten asymmetrischen Einheit vorhanden, sodass sich unter Verwendung des Iodbenzols im Gegensatz zum Brombenzol ein dimerer Komplex ausbilden kann. Der Rhodium-Rhodium-Abstand ist mit 4,182 Å im Vergleich zu den von *Weller et al.* publizierten dimeren Rhodiumkomplexen, welche als Ergebnis der oxidativen Addition mit Arylhalogeniden erhalten

<sup>[xxiii]</sup> Um jeweils nachzuweisen, dass die Molekülstruktur des Kristalls auch in Lösung vorliegt, müssten eigentlich alle isolierten Einkristalle bei tiefer Temperatur gelöst und dann bei dieser Temperatur NMR-spektroskopisch untersucht werden. Aufgrund eingeschränkter Messkapazität, wurde dies jedoch nur in Ausnahmefällen realisiert.

wurden, etwas länger (3,700 Å und 3,921 Å).<sup>[67c]</sup> Dieser etwas größere Rhodium-Rhodium-Abstand resultiert aus dem größerem Rhodium-Iod-Abstand des Komplexes dieser Arbeit im Vergleich zu den beiden Komplexen  $[\text{RhCl}(\text{}^i\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{BAR}^{\text{Cl}}_3))\}]_2$  und  $[\text{Rh}(\text{}^i\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)(\mu_2\text{-Br})]_2[\text{BAR}^{\text{F}}_4]_2$  von *Weller et al.*<sup>[67c]</sup> Weitere Bindungslängen wie beispielsweise der Rhodium-Kohlenstoff-Abstand sind bei den dargestellten Komplexen nahezu identisch. Vergleichend sind ausgewählte Bindungslängen in Tabelle A 7 dargestellt. Für den dimeren Komplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})]_2[\text{BF}_4]_2$  wurde neben der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messung ein  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -Korrelations-NMR-Spektrum angefertigt (Abbildung A 24). Die Rh-Verschiebung liegt hierbei bei -1541 ppm.

Aufgrund der größeren C-Cl-Bindungsenergie ist bei Verwendung von Chlorbenzol eine langsamere oxidative Addition zu erwarten, weshalb das Substrat folglich sowohl im 400-fachen Überschuss eingesetzt wurde,<sup>[xxiv]</sup> als auch das erste  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erst nach deutlich längerer Reaktionszeit gemessen wurde. Aber selbst nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden bei Raumtemperatur war das Produkt der oxidativen Addition noch nicht in vollständiger Ausbeute entstanden. Zusätzlich lagen der Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ , der Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]\text{BF}_4$  sowie der  $\mu_3$ -Chloro-verbrückte Rhodium-Dreikernkomplex  $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$  vor. Erst nach 10 Tagen konnte eine nahezu vollständige Bildung des Produktes der oxidativen Addition von Chlorbenzol an den kationischen Solvenskomplex verzeichnet werden, vergleiche die Dubletts bei 84,7 ppm und 82,7 ppm in Abbildung 3.3. Auch mit Chlorbenzol konnte das entsprechende Produkt  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  erfolgreich kristallisiert und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, Abbildung 3.3.

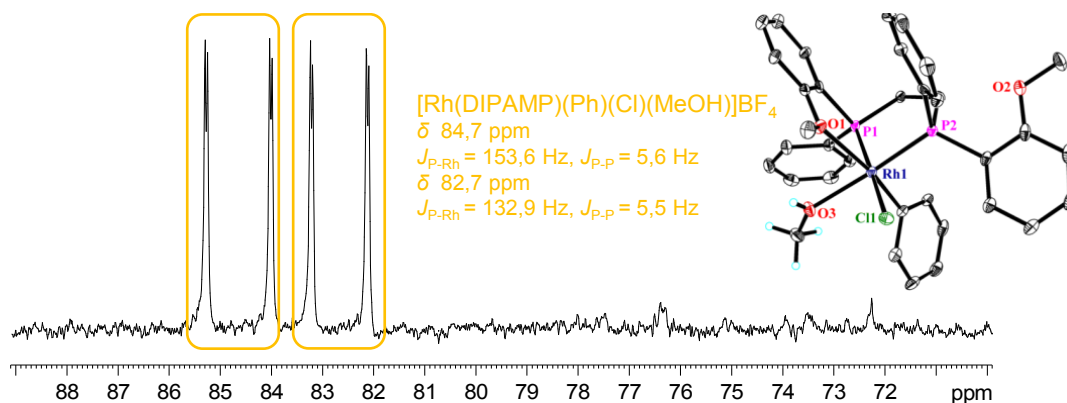


Abbildung 3.3:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$ <sup>[xxv]</sup> des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit 2,0 mmol Chlorbenzol (1:400) in 0,7 ml  $\text{MeOH-d}_4$  nach 10 Tagen Reaktionszeit. ORTEP-Darstellung des Kationes im  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ . Die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Koordinationsumgebung kann analog zum Komplex mit Brombenzol (Abbildung 3.1) als eine verzerrte quadratische Bipyramide beschrieben werden. Auch die Bindungslängen sind

<sup>[xxiv]</sup> Die oxidative Addition eines Arylhalogenides an einen kationischen Rhodium-Solvenskomplex ist formal eine Reaktion 2. Ordnung. Bei Reaktionen 2. Ordnung erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch größere Ausgangskonzentrationen der beteiligten Reaktionspartner.

<sup>[xxv]</sup> Bei Absolutmengen kleiner  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$  werden dieselben nicht mehr eingewogen, sondern Stammlösungen mit größeren Einwaagen eingesetzt.

denen des Komplexes mit Brombenzol sehr ähnlich, ersichtlich in Tabelle A 5. Nur die Rhodium-Chlor-Bindung ist, wie erwartet, mit 2,424 Å etwas kürzer als die Rhodium-Brom-Bindung (2,556 Å).

Nachdem mit den eingesetzten Arylhalogeniden und DIPAMP als Ligand erfolgreich Einkristalle der Produkte der oxidativen Addition von Arylhalogeniden an den kationischen Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  isoliert und charakterisiert werden konnten, sollte nun die Bildung dieser Spezies im Detail verfolgt werden. Mit Brombenzol erfolgte die Umsetzung des Solvenskomplexes mit einem 100-fachen Überschuss an Brombenzol in wenigen Minuten, zu erkennen am Farbumschlag von orange zu gelb. Mit Iodbenzol lief die Bildung der Zielspezies unter denselben Bedingungen, wie erwartet, deutlich schneller ab, wohingegen mit Chlorbenzol die Produktbildung mehrere Tage dauerte. Daher wurde für eingehendere Untersuchungen die oxidative Addition mit Chlorbenzol mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Dazu wurde der Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  über 16 Tage mit einem 100-fachen Überschuss Chlorbenzol in  $\text{MeOH-d}_4$  bei Raumtemperatur umgesetzt. Alle 24 Stunden wurde unter anaeroben Bedingungen eine Probe entnommen und sofort ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum angefertigt. Abbildung 3.4 zeigt die entsprechende zeitliche Sequenz.

Das erste  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt die Ausgangsverbindung  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  bei 80,6 ppm. Die weiteren Signale zwischen 70 ppm und 76 ppm gehören zum Aromaten-verbrückten dimeren Komplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})\text{BF}_4]_2$ , welcher bei hoher Konzentration des Solvenskomplexes in koordinierenden Lösungsmitteln im Gleichgewicht neben diesem vorliegt.<sup>[6,9],[xix]</sup> Direkt nach der Zugabe des Chlorbenzols zum Solvenskomplex wurde ein weiteres  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum registriert. Es zeigt neben dem Signal des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  (88,0 %), den bereits in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]\text{BF}_4$  (12,0 %) bei 73,0 ppm. Nach einem Tag zeigten sich zusätzlich zum Solvenskomplex (69,6 %) und dem Aromatenkomplex (9,9 %) der literaturbekannte  $\mu_3$ -Chloro-verbrückte Rhodium-Dreikernkomplex  $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$  (9,0 %)<sup>[55],[xxvi]</sup> und erstmals auch die Signale des Produktes der oxidativen Addition  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  (11,5 %). Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen blieben die Signalintensitäten des Aromatenkomplexes und des Dreikernkomplexes weiter annähernd konstant (8,9 % und 8,1 %), die Intensität des Solvenskomplexes nahm ab (56,8 %) und die der Zielspezies zu (26,2 %). Nach 8 Tagen waren 75,9 % der Zielspezies entstanden, der Aromatenkomplex und der Dreikernkomplex lagen zu 3,2 % bzw. 2,0 % vor und erstaunlicherweise waren immer noch 18,9 % Solvenskomplex vorhanden. Erst nach 16 Tagen konnte bei Raumtemperatur ein vollständiger Umsatz zur Zielspezies  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  beobachtet werden und eine abgeschlossene oxidative Addition des Chlorbenzols an den kationischen Solvenskomplex detektiert werden.

---

<sup>[xxvi]</sup> Dass es sich zweifelsfrei um diesen Komplex handelt, ließ sich zusätzlich durch Zugabe einer gesättigten methanolischen NaCl-Lösung zur Reaktionslösung belegen. Das entsprechende Signal wurde erheblich größer (siehe Abbildung A 25), was darauf zurückzuführen ist, dass sich aus dem noch vorhandenen Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und dem zugegebenen  $\text{Cl}^-$  der Dreikernkomplex  $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$  gebildet hat.<sup>[55]</sup>

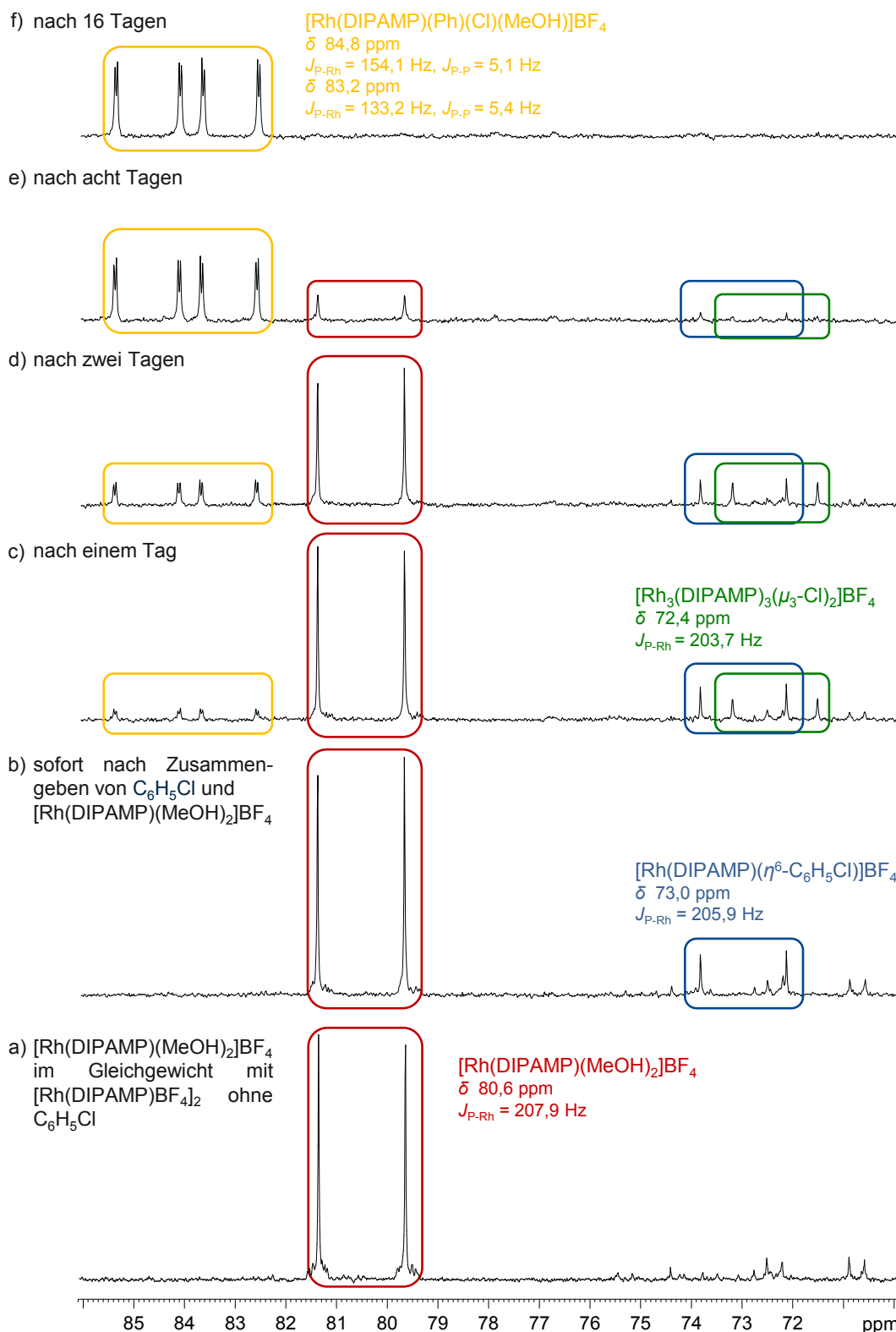


Abbildung 3.4: Zeitliche Abfolge von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von  $6,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2\text{BF}_4$  mit 6,0 mmol Chlorbenzol (1:100) in 3,9 ml  $\text{MeOH-d}_4$  über einen Zeitraum von 16 Tagen.<sup>[xxvii]</sup>

<sup>[xxvii]</sup> Für jedes Kapitel werden gleiche Rhodiumkomplex-Typen in einheitlichen Farben dargestellt: rot steht für Solvenskomplexe, blau für Aromatenkomplexe, grün für  $\mu$ -Chloro-verbrückte Dreikernkomplexe und gelb für die Produkte der oxidativen Addition.



Die Änderungen der Konzentrationen der einzelnen Spezies sind zur Übersicht zusätzlich als Funktion der Reaktionszeit in Abbildung A 26 aufgetragen. Die Konzentration des Solvenskomplexes nimmt kontinuierlich ab, die des Produktes der oxidativen Addition entsprechend zu. Die Konzentrationen des Aromatenkomplexes und des  $\mu_3$ -Chloroverbrückten Rhodium-Dreikernkomplexes zeigen das typische Profil einer Folgereaktion. Am Anfang liegen beide Komplexe nicht vor, dann nehmen ihre Konzentrationen zunächst bis zu einem Maximum zu, ehe sie wieder vollständig abreagieren. Sowohl der Aromatenkomplex als auch der Dreikernkomplex sind demnach Zwischenprodukte der Folgereaktion bei der Bildung des Produktes der oxidativen Addition.

Es wurde ebenfalls versucht in analoger Art und Weise die Bildung des Produktes der oxidativen Addition mit Brombenzol zu verfolgen, auch wenn diese deutlich schneller abläuft. Selbst bei nur einem 20-fachen Überschuss an Brombenzol erfolgte die oxidative Addition so schnell, dass sie bereits bei der Registrierung des ersten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums sofort nach Zusammengeben der Reaktanden vollständig abgeschlossen war. Erst bei einer Reduzierung des Verhältnisses von Solvenskomplex zu Arylhalogenid auf 1:2<sup>[xxiv]</sup> konnte die oxidative Addition mit der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die entsprechende Sequenz und die dazugehörige Abhängigkeit der Konzentrationen von der Zeit sind in Abbildung A 27 und Abbildung A 28 dargestellt. Auch hier zeigt der Aromatenkomplex wieder das typische Profil einer Folgereaktion, ist also wiederum ein Zwischenprodukt bei der oxidativen Addition.

Die drei gezeigten Kristallstrukturen der Produkte der oxidativen Addition aus dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und den Arylhalogeniden weisen alle eine Koordination vom Rhodium zur Anisylgruppe des Liganden auf. Daraus ergab sich die Fragestellung, ob die oxidative Addition von Arylhalogeniden an kationische Rhodiumkomplexe auch stattfindet, wenn keine funktionelle Gruppe im Liganden zur Koordination zur Verfügung steht. Daher wurde der Ligand DPPE eingesetzt, welcher sich nur durch das Fehlen der beiden Anisylgruppen vom Liganden DIPAMP unterscheidet.

Es wurde wiederum der kationische Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit einem 100-fachen Überschuss an Arylhalogenid umgesetzt. Im Fall des Brombenzols konnten Kristalle isoliert werden. Aufgrund einer schlechten Kristallqualität konnte die Röntgenkristallstruktur nicht hinreichend verfeinert werden, weshalb auf eine Diskussion über geometrische Parameter verzichtet wird. Abbildung 3.5 zeigt jedoch das entsprechende Strukturprinzip.

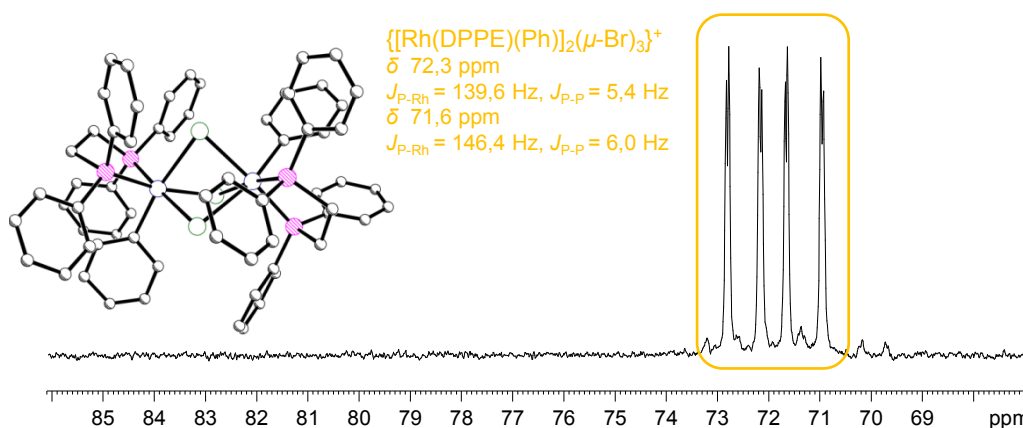


Abbildung 3.5: Strukturprinzip des Komplexkationes  $\{[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{Ph})]_2(\mu\text{-Br})_3\}^+$  und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der in  $\text{MeOH-d}_4$  gelösten Kristalle des Komplexes.



Es ist wiederum ein dimerer Rhodium(III)-Komplex entstanden, allerdings sind beide Rhodiumzentren über *drei*  $\mu_2$ -verbrückende Bromatome miteinander verknüpft. Ein  $^{31}\text{P}$ NMR-Spektrum der in  $\text{MeOH-d}_4$  gelösten Kristalle ist ebenfalls in Abbildung 3.5 dargestellt.

### 3.3 Einsatz der Komplexe in der C-C-Bindungsbildung

Nachdem die Produkte der oxidativen Addition der Arylhalogenide an die, erstmals in diesen Reaktionen eingesetzten, klassischen kationischen Rhodium-Solvenskomplexe mit dem Liganden DIPAMP durch NMR-Spektroskopie sowie auch durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden, sollte nun die Möglichkeit ihres Einsatzes in der katalytischen C-C-Kupplung in Analogie zu den Palladiumkomplex-katalysierten Reaktionen untersucht werden.

Häufig eingesetzte Substrate für die katalytische C-C-Bindungsknüpfung sind neben den Arylhalogeniden Organolithium-, Grignardverbindungen, Boronsäuren und deren Derivate. Um zu überprüfen, ob auch mit kationischen Rhodium-Bisphosphankomplexen eine C-C-Bindungsbildung stattfindet, wurden orientierend Phenyllithium ( $\text{PhLi}$ ), Phenylmagnesiumbromid ( $\text{PhMgBr}$ ) und Phenylboronsäure ( $\text{PhB(OH)}_2$ ) eingesetzt. Als Katalysator diente in den Modellversuchen der Komplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ . Zunächst wurden die metallorganischen Substrate ( $\text{PhLi}$ ,  $\text{PhMgBr}$ ,  $\text{PhB(OH)}_2$ ) mit Brombenzol im Verhältnis 1:1 in  $\text{MeOH}$  für 60 Stunden bei  $60,0\text{ }^\circ\text{C}$  in Gegenwart des Katalysators umgesetzt.<sup>[xxviii]</sup> Die einzelnen Reaktionen wurden jeweils ohne Additiv und mit Säuren- oder Basenzugabe (jeweils äquimolar zu beiden Reaktionskomponenten) durchgeführt.<sup>[xxix]</sup> Als Säure wurde Tetrafluoroborsäure ( $\text{HBF}_4$ ) ( $\text{BF}_4^-$  ist als Anion bereits im System, dadurch sind keine zusätzlichen Effekte zu erwarten) und als Base das mittelstarke Kaliumcarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), welches häufig in C-C-Kupplungsreaktionen genutzt wird, eingesetzt. Die Ausbeute an gebildetem Biphenyl wurde über Gaschromatographie (GC) bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit Mesitylen als internem Standard. Die besten Ergebnisse wurden mit  $\text{PhMgBr}$  und  $\text{PhB(OH)}_2$  unter basischen Bedingungen erzielt, Tabelle A 8. Da  $\text{PhB(OH)}_2$  kommerziell erhältlich, nur schwach toxisch und sowohl luft- als auch feuchtigkeitsstabil und damit gut handhabbar ist, wurde die Reaktionsoptimierung zunächst mit  $\text{PhB(OH)}_2$  als Substrat durchgeführt.

Als Erstes wurde durch Variation des Lösungsmittels die Kupplungsreaktion optimiert. Es kamen neben  $\text{MeOH}$  auch Acetonitril ( $\text{MeCN}$ ), Dioxan, Dimethylformamid ( $\text{DMF}$ ), Dimethylsulfoxid ( $\text{DMSO}$ ) und Propylencarbonat ( $\text{PC}$ ) zum Einsatz. Mit  $\text{DMF}$ ,  $\text{DMSO}$  und  $\text{PC}$  wurde bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  gearbeitet. Bei den übrigen Lösungsmitteln wurden im Sinne einer optimalen Ausbeute Temperaturen kurz unter den jeweiligen Siedetemperaturen gewählt. Tabelle 3.1 zeigt die erzielten Ausbeuten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur für die katalytische C-C-Kupplung von  $\text{PhB(OH)}_2$  und Brombenzol.

<sup>[xxviii]</sup> Die katalytischen C-C-Kupplungsreaktionen mit den Rhodium-Pinzerkomplexen von *Ozerov et al.* wurden in Toluol bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  für 20 bis 48 Stunden durchgeführt. Mit den kationischen Rhodium-Solvenskomplexen sollten jedoch aromatische Lösungsmittel vermieden werden, da sich in aromatischen Lösungsmitteln stabile Rhodium-Aromatenkomplexe mit einer  $\eta^6$ -Koordination des Aromaten an das Rhodium bilden und somit durch Blockierung des Rhodiums zu einer Desaktivierung führen.<sup>[5a,6,23]</sup>

<sup>[xxix]</sup> In den Arbeiten mit den Rhodium-Pinzerkomplexen von *Ozerov et al.* wird beschrieben, dass bei den katalytischen C-C-Verknüpfungen im neutralen oder basischen Milieu gearbeitet wird. Da von den kationischen Rhodium-Solvenskomplexen bekannt ist, dass sie im Basischen leicht Dreikernkomplexe des Typs  $[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\mu_3\text{-Anion})_2]\text{BF}_4$  bilden,<sup>[6,70,71]</sup> wurden zusätzlich in den ersten orientierenden Versuchen Säuren eingesetzt, um die mögliche Dreikernkomplexbildung zu verhindern.<sup>[70]</sup>

### 3 Die oxidative Addition von Arylhalogeniden an kationische Rhodium-Bisphosphankomplexe als Vorstufe für eine C-C-Bindungsbildung

Tabelle 3.1: Variation des Lösungsmittels mit PhB(OH)<sub>2</sub> als Substrat.

c1ccccc1B(O)O + c1ccccc1Br
 $\xrightarrow[\text{LM, T, 36 h}]{\text{Kat (1,0 mol\%)}, \text{K}_2\text{CO}_3 (1,0 \text{ mmol})}$ 
c1ccccc1-c2ccccc2

(0,5 mmol)                      (0,5 mmol)

Eintrag	LM	T [°C]	Ausbeute [%]
10	MeOH	60	10
11	MeCN	60	11
12	Dioxan	95	-
13	DMF	110	25
<b>14</b>	<b>DMSO</b>	<b>110</b>	<b>51</b>
15	PC	110	5

Reaktionsbedingungen: Es wurden 0,5 mmol PhB(OH)<sub>2</sub>, 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 1,0 mol% des Katalysators [Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF<sub>4</sub> in 2,0 ml Lösungsmittel für 36 Stunden umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten sind GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard.

Die höchste Ausbeute (51 %) wurde in DMSO bei einer Temperatur von 110 °C erzielt. Daher wurde DMSO als Lösungsmittel zur weiteren Reaktionsoptimierung verwendet. Nachfolgend wurde die eingesetzte Base variiert. Neben der bereits verwendeten Base K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kamen Cäsiumcarbonat (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Kalium-*tert*-Butanolat (K<sup>t</sup>BuO), Kaliumhydrogenphosphat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), Natriumhydrogencarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) und Triethylamin (NEt<sub>3</sub>) zum Einsatz, Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2: Variation der eingesetzten Base mit PhB(OH)<sub>2</sub> als Substrat.

c1ccccc1B(O)O + c1ccccc1Br
 $\xrightarrow[\text{DMSO, 110 °C, 36 h}]{\text{Kat. (1,0 mol\%)}, \text{Base (1,0 mmol)}}$ 
c1ccccc1-c2ccccc2

(0,5 mmol)                      (0,5 mmol)

Eintrag	Base	Ausbeute [%]
<b>14<sup>[xxx]</sup></b>	<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>51</b>
16	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5
17	K <sup>t</sup> BuO	4
18	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-
19	NaHCO <sub>3</sub>	50
20	NEt <sub>3</sub>	6

Reaktionsbedingungen: Es wurden 0,5 mmol PhB(OH)<sub>2</sub>, 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol der entsprechenden Base mit 1,0 mol% des Katalysators [Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF<sub>4</sub> in 4,0 ml DMSO bei 110 °C für 36 Stunden umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten sind GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard.

<sup>[xxx]</sup> Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit werden einzelne Tabelleneinträge in mehreren Tabellen wiederholt dargestellt, welche an der gleichen Eintragsnummer zu erkennen sind.

Mit den Basen  $K_2CO_3$  und  $NaHCO_3$  konnten die höchsten Ausbeuten erreicht werden. Die Reaktionen mit den übrigen verwendeten Basen resultierten in geringeren Ausbeuten an Kupplungsprodukt. Bei der organischen Base Triethylamin ist dies möglicherweise darauf zurückzuführen, dass aus dem Solvenskomplex  $[Rh(DIPAMP)(MeOH)_2]BF_4$ , der am Ende eines jeden Katalysezyklus gebildet wird, Dreikernkomplexe des Typs  $[Rh_3(DIPAMP)_3(\mu_3-OH)_x(\mu_3-OMe)_{2-x}]BF_4$  ( $x = 0, 1$  oder  $2$ ) gebildet werden, die zu einer Desaktivierung führen könnten.<sup>[5a,6,70,71]</sup> Der Anteil des Rhodiums, der in Form des Dreikernkomplexes gebunden ist, steht möglicherweise nicht mehr für die eigentliche katalytische C-C-Kupplungsreaktion zur Verfügung. Auch für einige anorganische Basen wie beispielsweise Kaliummethanolat (KOMe) oder  $K^tBuO$  konnte die Dreikernkomplexbildung gezeigt werden.<sup>[6]</sup> Aber der Einsatz einer anorganischen Base ist notwendig, um  $PhB(OH)_2$  zu aktivieren. Denn durch die relativ hohe Stabilität der B-C-Bindung muss die Carbanionenaktivität durch Zusatz einer anionischen Base erhöht werden. Es wird so ein vierfach-koordiniertes Boronat-Anion gebildet, welches als organylierendes Agens wirkt.<sup>[60g]</sup>

Bisher wurde die Base in 2-fachem Überschuss zu den jeweils einzelnen Substraten addiert. Anschließend wurde zur weiteren Reaktionsoptimierung die Konzentration der eingesetzten Base variiert, um das optimale Substrat/Basenverhältnis herauszufinden, Tabelle 3.3.

Tabelle 3.3: Variation des eingesetzten Basenverhältnisses mit  $PhB(OH)_2$  als Substrat.

$PhB(OH)_2$  (0,5 mmol) +  $PhBr$  (0,5 mmol)  $\xrightarrow[\text{DMSO, 110 °C, 36 h}]{\text{Kat (1,0 mol\%), K}_2\text{CO}_3 \text{ (x mmol)}}$   $Ph-Ph$

Eintrag	Base (x mmol)	Substrat-/Basen- verhältnis	Ausbeute [%]
21	0,085	0,17	20
22	0,12	0,24	26
23	0,5	1	33
<b>14</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>51</b>
25	1,5	3	50

Reaktionsbedingungen: Es wurden 0,5 mmol  $PhB(OH)_2$ , 0,5 mmol Brombenzol und x mmol  $K_2CO_3$  mit 1,0 mol% des Katalysators  $[Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF_4$  in 4,0 ml DMSO bei 110 °C für 36 Stunden umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten sind GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard.

Mit weniger Basenanteil wurden deutlich kleinere Ausbeuten erzielt und mehr Basenzusatz ergab keine Steigerung der Ausbeute. Der doppelte Überschuss an  $K_2CO_3$  stellte mit 51 %iger Ausbeute wiederum das optimale Verhältnis Substrat zu Base dar.

Bei der Umsetzung von  $PhB(OH)_2$  mit Brombenzol und  $K_2CO_3$  wurde mit 51 % bisher die beste Ausbeute erzielt. Weiterhin wurde auch mit  $PhMgBr$  eine Optimierung zur Variation von Lösungsmittel und Base durchgeführt, weil in den orientierenden Versuchen mit  $PhMgBr$  ähnliche Ergebnisse wie mit  $PhB(OH)_2$  erreicht wurden, Tabelle A 8. Die besten Ausbeuten bei Verwendung von  $PhMgBr$  wurden mit den Basen  $K^tBuO$  und  $NaHCO_3$  in DMSO bei

110 °C erzielt, Tabelle A 9 und Tabelle A 10. Die weitere Reaktionsoptimierung wurde dann jedoch mit dem Reaktionssystem PhB(OH)<sub>2</sub>, Brombenzol, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in DMSO bei 110 °C für 36 Stunden fortgeführt, da mit PhMgBr keine größeren Ausbeuten als 14 % erreicht wurden.

Als Nächstes wurde das Verhältnis PhB(OH)<sub>2</sub>/Brombenzol variiert, Tabelle A 11. Bisher wurden jeweils 0,5 mmol PhB(OH)<sub>2</sub> und Brombenzol eingesetzt. Eine Erhöhung des Anteils an Brombenzol führte zu keiner Steigerung in der Ausbeute. Durch Erhöhung des Anteils an PhB(OH)<sub>2</sub> gelang es höhere Ausbeuten an Biphenyl zu erzielen. Bei Einsatz von 0,6 mmol PhB(OH)<sub>2</sub> konnte die Ausbeute an gebildetem Biphenyl auf 56 % und bei 0,75 mmol PhB(OH)<sub>2</sub> gar auf 60 % gesteigert werden. Alle weiteren Versuche wurden nun mit 0,75 mmol PhB(OH)<sub>2</sub> durchgeführt.

Als weiterer Schritt der Optimierungsphase wurde versucht, die lange Reaktionszeit von 36 Stunden zu verkürzen. Die Versuche zur Reduzierung der Reaktionszeit sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Durch Reduzierung der Reaktionsdauer wurden die Ausbeuten an Biphenyl deutlich schlechter. Eine Halbierung der Reaktionszeit wirkte sich auch etwa in der Halbierung der Ausbeute aus. Andererseits bewirkte eine weitere Erhöhung der Reaktionszeit auf 45 Stunden keine größeren Ausbeuten. Für die weiteren Versuche wurde die Reaktionsdauer aus praktischen Gründen dennoch auf 16 Stunden reduziert, dafür aber die Reaktionstemperatur auf 140 °C erhöht. Mit 0,75 mmol PhB(OH)<sub>2</sub>, 0,5 mmol Brombenzol, 1,0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1,0 mol% Katalysator [Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF<sub>4</sub> in 4,0 ml DMSO bei 140 °C für 16 Stunden wurden auf diese Weise 77 % des Biphenyls aus der katalytischen C-C-Kupplung erhalten (Eintrag 43, Tabelle 3.5).

Tabelle 3.4: Variation der Reaktionszeit mit PhB(OH)<sub>2</sub> als Substrat.

c1ccccc1B(O)O + c1ccccc1Br
 $\xrightarrow[\text{DMSO, 110 °C, t}]{\text{Kat. (1,0 mol\%), K}_2\text{CO}_3 \text{ (1,0 mmol)}}$ 
c1ccccc1-c2ccccc2

(0,75 mmol)                      (0,5 mmol)

Eintrag	t [h]	Ausbeute [%]
<b>38</b>	<b>36</b>	<b>60</b>
39	16	26
40	8	14
41	4	5
42	45	60

Reaktionsbedingungen: Es wurden 0,75 mmol PhB(OH)<sub>2</sub>, 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 1,0 mol% des Katalysators [Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF<sub>4</sub> in 4,0 ml DMSO bei 110 °C mit verschiedenen Reaktionszeiten umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten sind GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard.

Bisher wurde der kristallin isolierte Komplex [Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF<sub>4</sub> als Katalysator direkt genutzt und dabei unter den optimierten Reaktionsbedingungen eine Ausbeute an Biphenyl von maximal 77 % erzielt. In literaturbekannten Synthesen werden jedoch die Katalysatoren meist *in situ* generiert. Das bedeutet, dass der aktive Katalysator erst

im Reaktionsgemisch, sozusagen am „Ort des Geschehens“ gebildet wird. Ein Einsatz der isolierten charakterisierten Verbindung ist natürlich immer zu bevorzugen, weil nur so davon ausgegangen werden kann, dass der Komplex vollständig zur Verfügung steht. Bei der *in situ* Synthese ist die Bildung des gewünschten Katalysators möglicherweise langsamer als angenommen und womöglich nicht immer vollständig. Um den Unterschied zwischen der *in situ* Methode und dem direkten Einsatz des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  zu quantifizieren, wurde als Feststoff der leicht isolierbare Aromaten-verbrückte Dimer-Komplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})\text{BF}_4]_2$ , welcher in koordinierenden Lösungsmitteln im Gleichgewicht mit dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$  vorliegt, in DMSO eingesetzt. Hierbei wurden im C-C-Kupplungsversuch 72 % des gewünschten Produktes erhalten, Tabelle 3.5.

Tabelle 3.5: Vergleich des direkten Einsatzes des kristallin isolierten Komplexes mit dem Einsatz der Reaktionslösung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$  mit Brombenzol.

$  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \xrightarrow[\text{DMSO, 140 }^\circ\text{C, 16 h}]{\begin{array}{c} [\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]^+ / \\ [\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]^+ (1,0 \text{ mol}\%) + \text{PhBr} \\ \text{K}_2\text{CO}_3 (1,0 \text{ mmol}) \end{array}} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5 \\  (0,75 \text{ mmol}) \quad (0,5 \text{ mmol})  \end{array}  $				
Eintrag	Ligand	Einsatz von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]^+$	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]^+$ + Brombenzol	Ausbeute [%]
43	<b>DIPAMP</b>	x		77
44	DIPAMP		Dimer in DMSO	72
45	DPPE		hydriert in DMSO	46
46	DPPE		hydriert in MeOH	71

Reaktionsbedingungen: Es wurden 0,75 mmol  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ , 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 1,0 mol% des entsprechenden Katalysators in 4,0 ml DMSO bei 140 °C für 16 Stunden umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten sind GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard.

Wird mit einem Rhodium-Bisphosphankomplex gearbeitet, bei dem kein Aromaten-verbrückter Dimer-Komplex isoliert werden kann, ist es möglich den Solvenskomplex durch Hydrieren des Diolefins aus dem Diolefinkomplex zu generieren und einzusetzen.<sup>[xxxii]</sup> Dabei kann der Solvenskomplex direkt in DMSO generiert werden, aber auch ein Hydrieren des Diolefins und damit die Bildung des Solvenskomplexes in MeOH, welches bei der Bildung der Produkte der oxidativen Addition der Arylhalogenide an die kationischen Rhodium-Bisphosphan-Solvenskomplexe als Lösungsmittel eingesetzt wurde, sind möglich. Beide Varianten wurden mit DPPE<sup>[xxxiii]</sup> als Bisphosphanligand getestet und verglichen. Wenn vollständig in DMSO gearbeitet wurde, konnten 46 % an Biphenyl erhalten werden, Tabelle

<sup>[xxxii]</sup> In diesem Fall kann nicht mehr von einer *in situ* Generierung gesprochen werden, da nach abgeschlossener Hydrierung in einem zusätzlichen Reaktionsschritt der Wasserstoff sorgfältig entfernt werden muss.

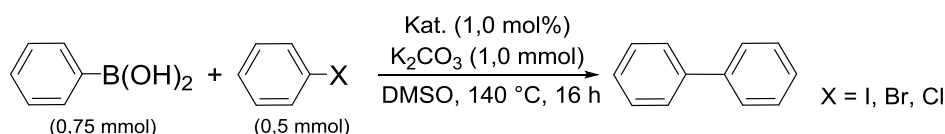
<sup>[xxxiii]</sup> Analog zum DIPAMP ist beim DPPE ebenfalls der Aromaten-verbrückte Dimer-Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})\text{BF}_4]_2$  im Gleichgewicht neben dem Solvenskomplex bekannt.<sup>[6]</sup> Der Komplex könnte also in kristallin isolierter Form eingesetzt werden. Er wird dennoch zur Veranschaulichung als Beispiel für die Reaktionen, in denen der Dimer-Komplex nicht direkt eingesetzt werden kann, hier *in situ* verwendet.

3.5. Wurde zunächst der Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in MeOH generiert und anschließend das Lösungsmittel durch DMSO ersetzt, wurde mit 71 %iger Ausbeute deutlich mehr Biphenyl gebildet, Tabelle 3.5.

Die Ergebnisse in Tabelle 3.5 zeigen, dass soweit vorhanden, das kristallisierte Produkt der oxidativen Addition des Arylhalogenides an den kationischen Solvenskomplex direkt als Katalysator für die C-C-Bindungsknüpfung eingesetzt werden sollte. Falls dies nicht möglich war und zunächst der Solvenskomplex generiert werden musste, wurde für die weiteren in dieser Arbeit untersuchten Reaktionssysteme zunächst immer erst der Solvenskomplex mit MeOH als Lösungsmittel dargestellt, ehe das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Komplex neu in DMSO gelöst wurde.

Insgesamt wurden die katalytischen C-C-Kupplungsreaktionen für die Liganden DIPAMP, DPPE und Et-DuPhos jeweils mit den drei Arylhalogeniden Iod-, Brom- und Chlorbenzol unter folgenden optimierten Reaktionsbedingungen durchgeführt: 1,0 mol% Katalysator, 0,5 mmol Arylhalogenid, 0,75 mmol  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ , 1,0 mmol  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 4,0 ml DMSO, 140 °C, 16 h. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Katalytische C-C-Kupplung mit den Liganden DIPAMP, DPPE, Et-DuPhos und den Arylhalogeniden Iod-, Brom- und Chlorbenzol.<sup>[xxxiii]</sup>



Eintrag	Ligand	Arylhalogenid	Ausbeute [%]
<b>47</b>	<b>DIPAMP</b>	<b>Iodbenzol</b>	<b>99</b>
43	DIPAMP	Brombenzol	77
48	DIPAMP	Chlorbenzol	8
<b>49</b>	<b>DPPE</b>	<b>Iodbenzol</b>	<b>99</b>
50	DPPE	Brombenzol	71
51	DPPE	Chlorbenzol	4
52	Et-DuPhos	Iodbenzol	97
53	Et-DuPhos	Brombenzol	13
54	Et-DuPhos	Chlorbenzol	3

Reaktionsbedingungen: Es wurden 0,75 mmol  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ , 0,5 mmol des entsprechenden Arylhalogenides, 1,0 mmol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 1,0 mol% des entsprechenden Katalysators in 4,0 ml DMSO bei 140 °C für 16 Stunden umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten sind GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard.

Im Vergleich mit Brombenzol wurden mit Iodbenzol als Substrat erwartungsgemäß die besten Ausbeuten erreicht. Mit dem weniger reaktiveren Chlorbenzol entstand dagegen deutlich weniger Biphenyl als Produkt in der C-C-Kupplung. Einher geht dieser negative Trend in der

<sup>[xxxiii]</sup> Als Katalysatoren „Kat.“ wurden die Komplexe jeweils mit den in der Tabelle aufgezählten Liganden und Arylhalogeniden umgesetzt. Für das DIPAMP wurde direkt der kristallin isolierte Komplex verwendet. Bei den Versuchen mit den Liganden DPPE und Et-DuPhos wurden die Komplexe in Lösung *in situ* hergestellt.

Produktausbeute mit der Reaktivität und damit mit der C-X-Bindungsenergie, welche vom Iod- zum Chlorbenzol zunimmt. Außerdem konnte bei den Reaktionen mit Chlorbenzol eine für die sehr schlechten Ausbeuten verantwortliche Produktinhibierung, welche im folgenden Kapitel 3.4 beschrieben und quantifiziert wird, belegt werden.

Neben den bereits in Tabelle 3.6 beschriebenen Liganden, wurden weitere Komplexe mit verschiedenen Liganden in den C-C-Kupplungsreaktionen mit Brombenzol getestet. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle A 12 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass mit DIPAMP als Ligand (77 %) die besten Ausbeuten erreicht werden, aber auch die Liganden DPPE (71 %), Et-BPE (60 %) und DPPB (53 %) zu guten Ausbeuten führen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Produkte der oxidativen Addition von Arylhalogeniden an kationische Rhodium-Bisphosphankomplexe zur katalytischen C-C-Kupplung geeignet sind. Mit DIPAMP und DPPE als Liganden und den Arylhalogeniden Iod- und Brombenzol konnten gute Ausbeuten erreicht werden. Lediglich mit dem schwer aktivierbaren Chlorbenzol wurde nur eine geringe Menge an Biphenyl gebildet.

### 3.4 Produktinhibierung bei der C-C-Bindungsbildung

In Kapitel 2 wurde ausführlich auf die Bildung von Rhodium-Aromatenkomplexen aus kationischen Rhodium-Solvenskomplexen und Aromaten eingegangen. Möglicherweise erfolgt diese Aromatenkomplexbildung auch mit dem Produkt der beschriebenen C-C-Kupplung, dem Biphenyl.

Wurde der reine Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ , der am Ende eines jeden C-C-Kupplungszyklus bei der Synthese des Biphenyls entsteht, mit einem zehnfachen Überschuss an Biphenyl umgesetzt, wurde ein Farbumschlag von orange nach gelb beobachtet, wobei im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben dem Ausgangskomplex ausschließlich ein neues Dublett bei 73,2 ppm mit einer für Aromatenkomplexe charakteristischen Kopplung detektiert wurde, Abbildung 3.6. Für die Umsetzung des Solvenskomplexes mit einem Überschuss an Biphenyl wurde ebenfalls ein  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -Korrelations-NMR-Spektrum aufgenommen. Auch die Rh-Verschiebung liegt mit  $\delta_{\text{Rh}} -918$  ppm im für Aromatenkomplexe typischen Bereich, Abbildung A 29.

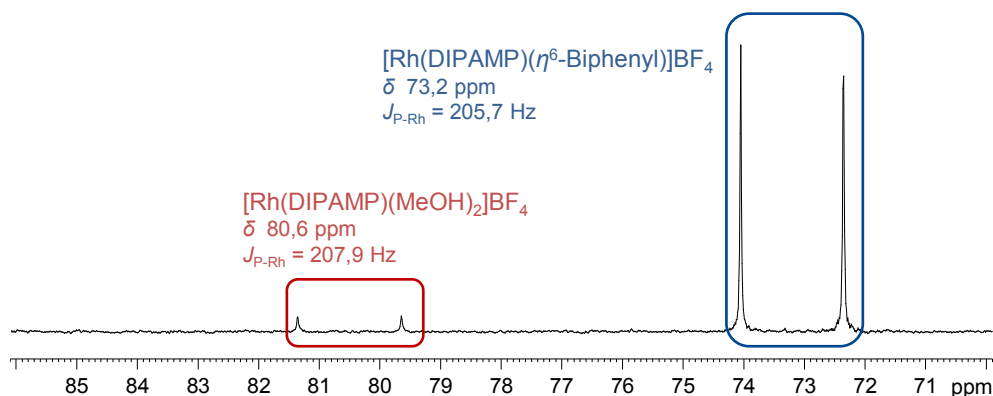


Abbildung 3.6:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol Biphenyl (1:10) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

Das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnte sogar quantitativ erhalten werden, wenn der Solvenskomplex mit jeweils einem 100-fachen Überschuss an Biphenyl *und* Chlorbenzol umgesetzt wurde, Abbildung A 30. Das gesamte Rhodium ist also als Biphenyl-Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})]\text{BF}_4$  gebunden. Es wurden keine Signale für das Produkt der oxidativen Addition von Chlorbenzol an den kationischen Rhodium-Solvenskomplex beobachtet. Dieser qualitative Befund spricht für eine deutlich größere Stabilität des Aromatenkomplexes mit dem Biphenyl als mit dem Chlorbenzol, welcher jedoch das Zwischenprodukt bei der Bildung des Produktes der oxidativen Addition des Chlorbenzols an den kationischen Rhodium-Solvenskomplex ist. Somit wird durch das gebildete Produkt, das Biphenyl, der eigentliche Katalysezyklus offensichtlich unterbrochen und das Rhodium blockiert.

Zur Quantifizierung der Stabilität des Biphenyl-Aromatenkomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})]\text{BF}_4$  wurde die Methode der UV/Vis-spektroskopischen Titration, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, angewandt. Der Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  wurde vorgelegt und dann sukzessive eine methanolische Biphenyllösung hinzutitriert, die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet und dann jeweils ein Spektrum registriert, Abbildung 3.7 links. Der isosbestische Punkt bei 414,9 nm deutet daraufhin, dass es sich bei der beobachteten Reaktion um eine kinetisch einheitliche Reaktion handelt. Die Geraden im dazugehörigen Extinktionsdiagramm, Abbildung A 31, bestätigen dies. Abbildung 3.7 rechts zeigt den Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit von der hinzutitrierten Biphenylkonzentration für die ausgewählte Wellenlänge von 385 nm. Ausgewertet wurden die Titrationsspektren durch eine nichtlineare Anpassung der Messdaten an Gleichung (2.8) nach der in Kapitel 2.3.2 ausführlich beschriebenen iterativen Methode. Dabei wurde eine Stabilitätskonstante von  $K' = 162 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$  erhalten.

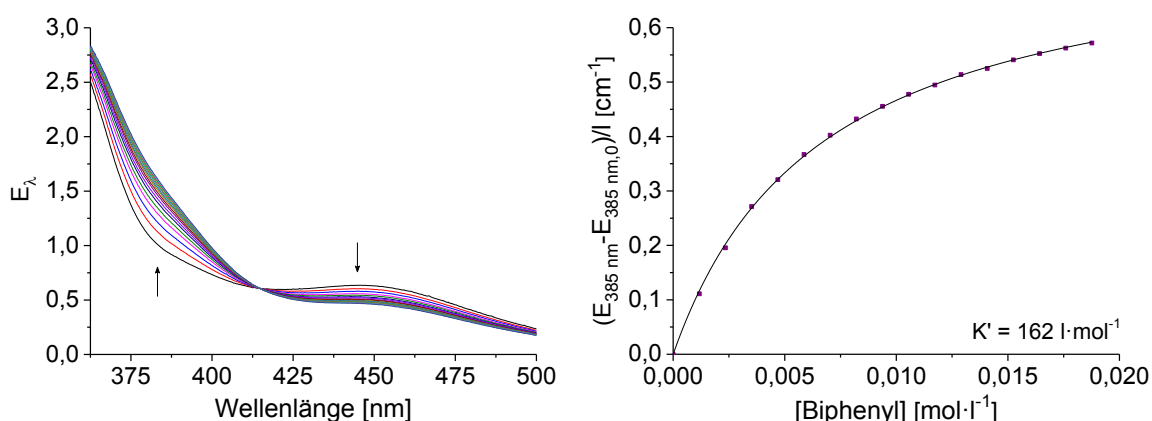


Abbildung 3.7: UV/Vis-Spektren der Titration einer methanolischen Biphenyllösung ( $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zum Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  ( $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) in MeOH (links). Beispielhafter Verlauf der Extinktion bei der Wellenlänge von 385 nm in Abhängigkeit von der Konzentration des zutitrierten Biphenyls (rechts).

Am Ende eines jeden Katalysezyklus der katalytischen C-C-Kupplung liegen neben der aktiven Spezies, dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ , ebenso nicht abreagiertes Chlorbenzol und nicht umgesetztes Substrat  $\text{PhB}(\text{OH})_2$  sowie bereits gebildetes



Biphenyl vor. Es ist also neben der oxidativen Addition des Chlorbenzols auch jeweils die Bildung des Biphenyl-Aromatenkomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})]\text{BF}_4$  als Konkurrenzreaktion zu erwarten. Nachdem die Stabilitätskonstanten für die Bildung des Chlorbenzol-Aromatenkomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]\text{BF}_4$  (als Zwischenprodukt bei der oxidativen Addition) und die Bildung des Biphenyl-Aromatenkomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})]\text{BF}_4$  jeweils quantifiziert wurden, ist es möglich, für konkrete Reaktionsbedingungen auszurechnen, wieviel Biphenyl-Aromatenkomplex aus dem eingesetzten Rhodium und dem als Produkt der Kupplungsreaktion entstandenen Biphenyl gebildet wird und damit nicht mehr für die eigentliche Katalyse zur Verfügung steht.<sup>[xxxiv]</sup>

Am Beispiel der katalytischen C-C-Kupplungsreaktion von  $7,5 \cdot 10^{-1}$  mmol  $\text{PhB}(\text{OH})_2$  und  $5,0 \cdot 10^{-1}$  mmol Chlorbenzol mit 1,0 mol% des Katalysators  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  (Tabelle 3.6, Eintrag 48) soll dies ausgerechnet werden. Es wurden insgesamt 8 % gebildetes Biphenyl nachgewiesen. Für den Biphenyl-Aromatenkomplex wurde eine Stabilitätskonstante von  $K' = 162 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt. Die analoge UV/Vis-spektroskopische Titration des Chlorbenzol-Aromatenkomplexes ergab eine Stabilitätskonstante von  $K' = 6 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Mit Gleichung (2.1) lassen sich die Konzentrationen der beiden Komplexe,  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]\text{BF}_4$  und  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})]\text{BF}_4$ , für die konkreten experimentellen Bedingungen berechnen und damit auch ihr Anteil an der Gesamt-Rhodiumkonzentration bestimmen. Es zeigte sich, dass 99,6 % des Rhodiums als Biphenyl-Aromatenkomplex vorliegen, obwohl gerade einmal 8 % Kupplungsprodukt gebildet wurden. Damit steht praktisch kaum noch Rhodiumkomplex für die weitere katalytische C-C-Kupplung zur Verfügung, wodurch die geringen Ausbeuten bei dem Einsatz des Chlorbenzols als Arylhalogenid hinreichend erklärt werden können.

Für Brom- und Iodbenzol konnten keine Stabilitätskonstanten der jeweiligen Aromatenkomplexe bestimmt werden und somit ist es nicht möglich für konkrete Reaktionsbedingungen den Anteil an möglicherweise ebenfalls gebildetem Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})]\text{BF}_4$  auszurechnen. Dennoch kann ein allgemeiner Trend angegeben werden. Eine mögliche Produktinhibierung wird vom Chlor- über das Brom- zum Iodbenzol deutlich weniger ausgeprägt sein. Einerseits wurden mit Brom- und Iodbenzol deutlich größere Ausbeuten bei der Bildung des Biphenyls erzielt (Tabelle 3.6) und andererseits zeigte ein Versuch der Umsetzung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit einem 50-fachen Überschuss Biphenyl und einem ebenfalls 50-fachen Überschuss Iodbenzol, fast vollständig das Produkt der oxidativen Addition des Iodbenzols an den kationischen Rhodium-Solvenskomplex, Abbildung A 32. Praktisch vollständig wurde also das Produkt der oxidativen Addition und nicht der Aromatenkomplex mit dem Reaktionsprodukt aus der Konkurrenz zwischen Iodbenzol und Biphenyl mit dem Solvenskomplex gebildet.

### 3.5 Zusammenfassende Betrachtungen

Werden halogenierte Aromaten mit den kationischen Rhodium-Solvenskomplexen umgesetzt, bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe der Aromatenkomplexe stehen, sondern es erfolgt die

<sup>[xxxiv]</sup> Die ebenfalls mögliche Reaktion des Substrates  $\text{PhB}(\text{OH})_2$  mit dem Rhodium-Solvenskomplex wird dabei nicht berücksichtigt.

oxidative Addition des Arylhalogenides an den kationischen Rhodium-Solvenskomplex. Mit dem Liganden DIPAMP und den Aromaten Chlor-, Brom- und Iodbenzol konnten Einkristalle der Produkte der oxidativen Addition isoliert und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Mit Brom- und Chlorbenzol wurde die Bildung der Produkte der oxidativen Addition  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Produkte der oxidativen Addition konnten anschließend als Katalysatoren in der C-C-Bindungsbildung eingesetzt werden. Aus  $\text{PhB}(\text{OH})_2$  und dem jeweiligen Arylhalogenid wurden unter optimierten Reaktionsbedingungen 99 % Biphenyl (mit Iodbenzol), 77 % Biphenyl (mit Brombenzol) und 8 % Biphenyl (mit Chlorbenzol) gebildet. Allerdings konnte auch eine Produktinhibierung detektiert und quantifiziert werden. Aus dem Rhodium-Solvenskomplex und gebildetem Produkt Biphenyl bildet sich der stabile Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})]\text{BF}_4$ , wodurch bei den Versuchen mit dem unreaktiven Chlorbenzol nur niedrige Ausbeuten erhalten wurden.

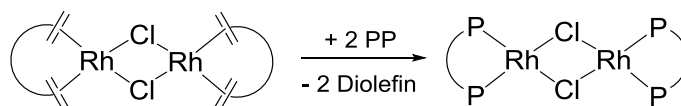
Für die Rhodiumkomplex-katalysierte C-C-Bindungsbildung mit kationischen Rhodium-Solvenskomplexen kann zusammengefasst werden, dass Rhodiumkomplexe bei weitem nicht so gut für die katalytische C-C-Bindungsbildung geeignet sind wie Palladiumkomplexe. Palladiumkomplexe sind aufgrund ihrer sehr hohen Aktivität immer noch die leistungsfähigsten und vielseitigsten Katalysatoren für die C-C-Kupplung. Es werden TON's von bis zu  $10^6$  erreicht,<sup>[72]</sup> es können auch wenig reaktive Substrate gekuppelt werden<sup>[73]</sup> und es kann bei relativ niedrigen Temperaturen (bis zu Raumtemperatur)<sup>[74]</sup> gearbeitet werden. Eine Ursache für die relativ kleinen TON's, der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Rhodiumkomplex-katalysierten Kupplungsversuchen, ist möglicherweise der Umstand, dass die kationischen Rhodium-Solvenskomplexe dazu neigen, Mehrkern- oder Aromatenkomplexe zu bilden. So sollten in den Kupplungsreaktionen mit Rhodiumkomplexen beispielsweise auch aromatischen Lösungsmittel, die sich in Palladiumkomplex-katalysierten Kupplungsreaktionen bewährt haben, vermieden werden. Außerdem kann, wie in Kapitel 3.4 dargestellt, auch das Produkt der C-C-Knüpfung mit dem kationischen Rhodium-Solvenskomplex einen Aromatenkomplex bilden und damit zur Desaktivierung führen. Mit Palladium als Metall ist die Bildung solch stabiler Aromatenkomplexe mit  $\eta^6$ -koordinierten Aromaten nicht bekannt. Eine Recherche ergab zwar einige Beispiele, bei denen diese Palladium-Aromatenkomplexe synthetisiert und charakterisiert werden konnten,<sup>[75]</sup> jedoch werden diese als sehr labile Komplexe beschrieben. Zum Teil werden sie daher sogar als Präkatalysatoren beispielsweise für Polymerisationsreaktionen eingesetzt.<sup>[75c,d]</sup>

Werden allerdings die TON's der Reaktionen von Brom- oder Iodbenzol der vorliegenden Arbeit mit denen von *Ozerov et al.* bei Einsatz der Rhodium-Pinzerkomplexe verglichen, zeigt sich, dass die kationischen Rhodium-Solvenskomplexe in der C-C-Bindungsbildung besser geeignet sind als die bisher in der Literatur beschriebenen Rhodium-Pinzerkomplexe.

## 4 Quantitative UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zur *in situ* Synthese $\mu_2$ -Chloro-verbrückter Rhodium-Neutralkomplexe

### 4.1 Allgemeine Einführung

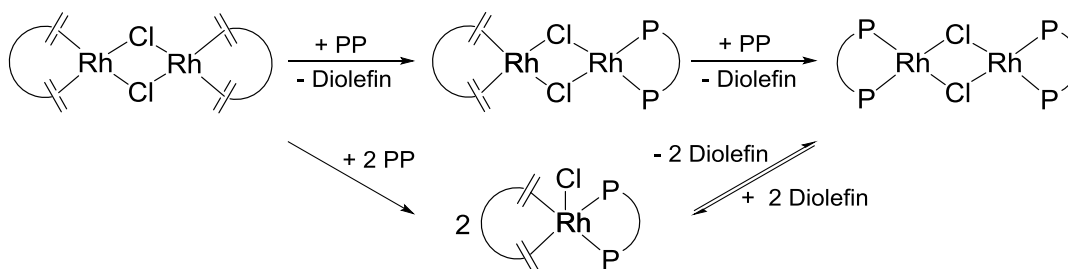
Die  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexe des Rhodiums vom Typ  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (PP = chelatisierendes Bisphosphan) kommen in der homogenen Katalyse häufig als Präkatalysatoren zum Einsatz, beispielsweise in Hydrierungen,<sup>[76]</sup> Cyclisierungen,<sup>[77]</sup> Ringöffnungsreaktionen,<sup>[78]</sup> Hydroformylierungen,<sup>[79]</sup> aber auch in Kupplungsreaktionen.<sup>[21b,80]</sup> Dabei wird der Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  häufig *in situ* aus einem entsprechenden Diolefinkomplex  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  durch Ligandensubstitution generiert, wobei als Diolefin überwiegend Cyclooctadien (COD) und Norbornadien (NBD) Verwendung finden, Schema 4.1.



Schema 4.1: Allgemein akzeptierte Bildungssequenz für  $\mu_2$ -Chloro-verbrückte Bisphosphankomplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  durch Ligandenaustausch aus dem  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Diolefinkomplex  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ .

Dabei wird generell angenommen, dass sich der gewünschte neutrale Bisphosphankomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  schnell und vollständig bildet und somit unmittelbar nach dem *in situ* Zusammengeben der Reaktionspartner als Präkatalysator für die Katalyse zur Verfügung steht. Systematische Untersuchungen zur Vollständigkeit des Umsatzes sowie die Charakterisierung von Intermediaten und Nebenprodukten im Rahmen der Dissertation von Frau Meißner<sup>[81]</sup> zeigen jedoch, dass der Ligandenaustausch längst nicht so einfach und einheitlich abläuft, wie erwartet. In Abhängigkeit vom Liganden, Diolefin, Lösungsmittel und der Temperatur bilden sich unterschiedliche Komplexe, neben der erwarteten Spezies beispielsweise auch  $[\text{Rh}_2(\text{PP})(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ,  $[\text{Rh}(\text{PP})_2]^+$ ,  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]^+$  sowie  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$ . Diese liegen teilweise als Gemische, aber auch quantitativ vor und können somit die katalytische Aktivität reduzieren. Eine systematische Übersicht der Untersuchungen dazu findet sich in den Referenzen [81,82].

Es werden zwei Reaktionswege bei der Bildung der  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexe  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  diskutiert, Schema 4.2. Ausgehend vom  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Diolefinkomplex  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  ist es einerseits möglich, durch schrittweisen Austausch der beiden Bisphosphanliganden über den intermediären Komplex  $[\text{Rh}_2(\text{PP})(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  zum gewünschten Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  zu gelangen. Es wurden von Frau Meißner aber auch Systeme beschrieben, bei denen durch Zugabe von Bisphosphanligand zum  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Diolefinkomplex  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  zunächst zwei fünffach koordinierte, einkernige Rhodiumkomplexe<sup>[83]</sup> entstehen, die im Gleichgewicht mit dem eigentlich erwarteten Zielprodukt  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  stehen.



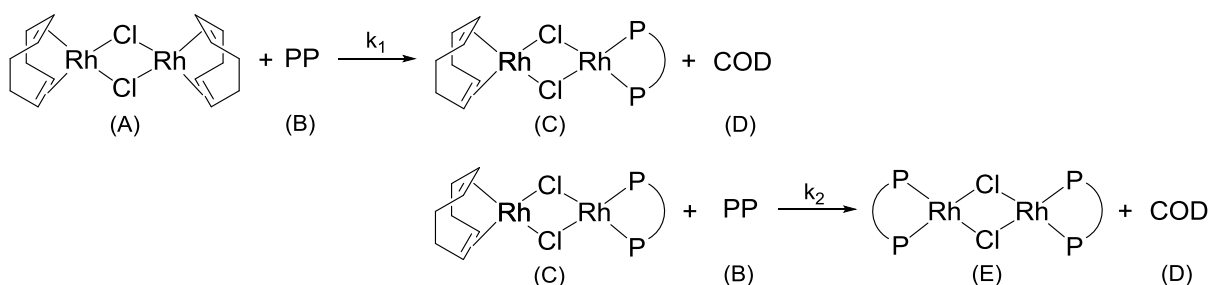
Schema 4.2: Mögliche Reaktionswege bei der Bildung des Bisphosphan-Neutralkomplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  aus dem Diolefin-Komplex  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ .

Bisher existieren noch keine Daten zur Geschwindigkeit der *in situ* Bildung der Bisphosphan-Neutralkomplexe. Daher werden in dieser Arbeit ausgewählte Systeme bezüglich ihrer Kinetik untersucht. Es werden Reaktionssysteme quantifiziert, bei denen die Bildung eindeutig abläuft und demnach keine weiteren Komplexe entstehen.

Als Methode für die kinetischen Versuche kommt neben der NMR- hauptsächlich die UV/Vis-Spektroskopie zum Einsatz. Einerseits sind die zu verfolgenden Komplexe farbig und andererseits werden nach orientierenden Versuchen sehr schnelle Reaktionen erwartet, welche gut mit einer Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Technik verfolgt werden können. Der Versuchsaufbau der stopped-flow Apparatur in einer Glovebox gewährleistet dabei die nötige Arbeitsweise für den Umgang mit den oxidations- und hydrolyseempfindlichen Komplexen. Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen wurden bereits in den Referenzen [83,84] publiziert.

## 4.2 Bildung der $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Rhodium-Bisphosphan-Neutralkomplexe aus einem Diolefinprekursor durch zweifachen Ligandenaustausch

Die quantitative Bildung des  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  aus dem Diolefin-Komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  durch schrittweisen Ligandenaustausch über ein Intermediat  $[\text{Rh}_2(\text{PP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  mit einem Diolefin- und einem Bisphosphanliganden, Schema 4.3, konnte mit praktisch vollständiger Ausbeute bei Raumtemperatur für die Liganden BINAP, SegPhos, DM-SegPhos, SynPhos und DiFluorPhos beobachtet werden.<sup>[81]</sup> Daher wurden diese Systeme für die kinetischen Untersuchungen mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie ausgewählt.

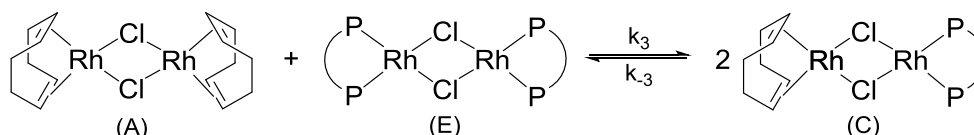


Schema 4.3: Reaktionssequenz der Bildung des  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) aus dem Diolefin-Komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) durch zweifachen Ligandenaustausch.

Zunächst soll das methodische Vorgehen zur Bestimmung der relevanten Geschwindigkeitskonstanten am Beispiel der Umsetzung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  mit dem Bisphosphanliganden BINAP vorgestellt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen der weiteren Systeme werden im Anschluss zusammengefasst.

Orientierende Untersuchungen haben gezeigt, dass eine getrennte Untersuchung der beiden Teilschritte der Folgereaktion erschwert ist, weil diese miteinander konkurrieren. Das bedeutet, bereits gebildetes Intermediat  $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (C) reagiert weiter zum Endprodukt  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) noch bevor der Ausgangskomplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) vollständig zum Intermediat umgesetzt wurde. Zusätzlich erschwert wird die Auswertung, da beide Teilreaktionen Reaktionen 2. Ordnung darstellen. Deshalb wurde von einer geschlossenen Lösung des resultierenden Differentialgleichungssystems abgesehen.

Außerdem zeigten erste kinetische Untersuchungen, dass parallel zu den beiden beschriebenen Teilreaktionen auch noch eine dritte Reaktion abläuft. Die intermediäre Spezies  $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (C) steht im Gleichgewicht mit dem Ausgangskomplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) und dem bereits gebildeten Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E). Werden also isolierte Kristalle des Intermediates erneut gelöst, sind im NMR-Spektrum sowohl die Signale des Intermediates  $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (C) als auch der Komplexe  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) und  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) im Verhältnis 1:1 detektierbar. Umgekehrt reagiert auch der Diolefin-komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) mit dem Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) zum Intermediat  $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (C), Schema 4.4.



Schema 4.4: Reaktionssequenz des Gleichgewichtes zwischen dem Diolefin-komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) und dem Bisphosphankomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) mit dem Intermediat  $[\text{Rh}_2(\text{PP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (C).

Um die optimalen Bedingungen für eine kinetisch separierte Betrachtung der Folgereaktion wählen zu können, mussten zunächst die Geschwindigkeitskonstanten der Gleichgewichtsreaktion (Schema 4.4) bestimmt werden. Dann wurden die beiden einzelnen Teilschritte der Folgereaktion (Schema 4.3) getrennt voneinander, jeweils unter optimalen Bedingungen für eine kinetisch separierte Betrachtung, untersucht.

Die folgenden Abschnitte zeigen nacheinander zunächst die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Gleichgewichtsreaktion, dann die Untersuchungen zum ersten Teilschritt des Ligandenaustausches und schließlich den Austausch des zweiten Liganden.

### 4.2.1 Das Gleichgewicht zwischen $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit $[\text{Rh}_2(\text{PP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ als unerwartete Nebenreaktion am Beispiel des Liganden BINAP

Zur Quantifizierung des Gleichgewichtes nach Schema 4.4 wurden die UV/Vis-Reaktionsspektren vom Umsatz des Diolefin-Komplexes  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) mit dem Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) registriert und ausgewertet. Abbildung 4.1 links zeigt beispielhaft ein entsprechendes Reaktionsspektrum. Der isosbestische Punkt bei 338,5 nm deutet darauf hin, dass es sich bei der beobachteten Reaktion um eine kinetisch einheitliche Reaktion handelt, also eine Reaktion, die sich mit nur einer Reaktionslaufzahl beschreiben lässt. Die Geraden im dazugehörigen Extinktionsdiagramm<sup>[45a]</sup> bestätigen diesen Fakt (Abbildung 4.1 rechts).

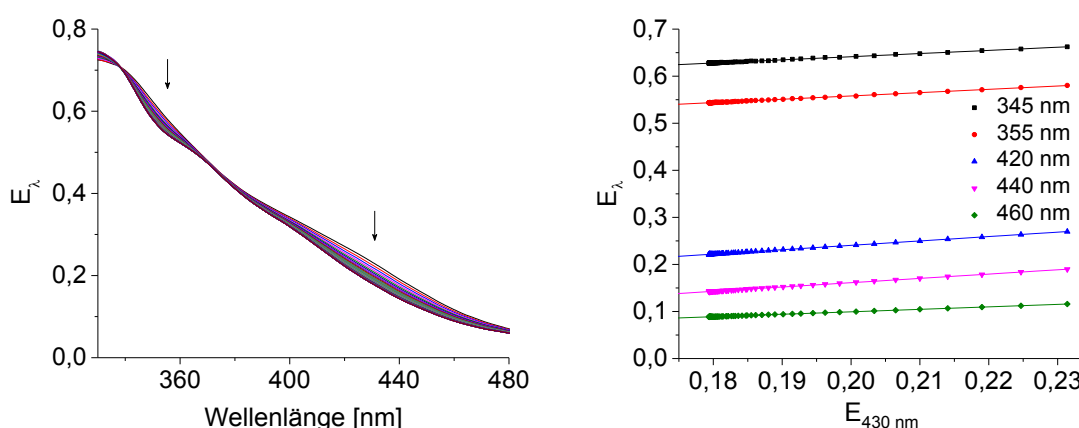


Abbildung 4.1: Beispielhafte UV/Vis-Reaktionsspektren für die Gleichgewichtseinstellung von  $4,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  und  $4,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in THF (links). Dazugehöriges Extinktionsdiagramm für ausgewählte Wellenlängen in Abhängigkeit von der gewählten Referenzwellenlänge 430 nm (rechts).

Die gemessenen Extinktions-Zeit-Daten wurden über einen *numerischen Lösungsansatz* mittels *Formaler Integration*<sup>[45]</sup> nach Gleichung (4.1) ausgewertet.

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + (\zeta_1 + \zeta_2 E_{\lambda,0} + \zeta_3 E_{\lambda,0}^2)(t - t_0) - (\zeta_2 + 2\zeta_3 E_{\lambda,0}) \int_{t_0}^t E_{\lambda,t} dt + \zeta_3 \int_{t_0}^t E_{\lambda,t}^2 dt \quad (4.1)$$

Durch numerische Bestimmung der Integrale der gemessenen Extinktionen wird ein überbestimmtes lineares Gleichungssystem erhalten, aus dem mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Koeffizienten  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$  und  $\zeta_3$  bestimmt werden können. Die drei Gleichungen (4.2) zeigen die für die Koeffizienten geltenden Zusammenhänge.

$$\zeta_1 = k_3 \cdot [A]_0 \cdot [E]_0 \cdot Q_\lambda \quad \zeta_2 = k_3 \cdot ([A]_0 + [E]_0) \quad \zeta_3 = \frac{k_3 - 4 \cdot k_{-3}}{Q_\lambda} \quad (4.2)$$

Die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und die Rückreaktion ( $k_3$  und  $k_{-3}$ ) werden dann durch Umstellen zu den Gleichungen (4.3) erhalten. Eine ausführliche Ableitung ist im Anhang in Kapitel 7.5.1.1 dargestellt.

$$k_3 = \frac{\zeta_2}{[A]_0 + [E]_0} \quad k_{-3} = \frac{k_3}{4} - \frac{\zeta_1 \cdot \zeta_3}{4 \cdot k_3 \cdot [A]_0 \cdot [E]_0} \quad (4.3)$$

Die *numerische Bestimmung* der Integrale und letztendlich dann auch die Berechnung der gesuchten Geschwindigkeitskonstanten erfolgt für jede Wellenlänge einzeln. Durch Mittelwertbildung werden anschließend die repräsentativen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.

Zunächst wurden die gemessenen Extinktions-Zeit-Daten mittels *Formaler Integration* bei der Wellenlänge mit der größten Änderung in der Extinktion ausgewertet.<sup>[xxxv]</sup> Es wurden Werte von  $k_3 = 36,7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-3} = 1,34 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  für die beiden Geschwindigkeitskonstanten für den in Abbildung 4.1 dargestellten Versuch erhalten. Diese Geschwindigkeitskonstanten sind repräsentativ für das gesamte Spektrum, denn auch die Auswertung über alle einzelnen registrierten Wellenlängen<sup>[xxxvi]</sup> ergab ein ähnliches Ergebnis mit  $k_3 = 36,6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-3} = 1,23 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Bei der *numerischen Lösung* können die numerischen Integrale direkt aus den gemessenen Extinktions-Zeit-Daten berechnet werden und es werden somit keine Startwerte wie bei *analytischen Lösungsansätzen* benötigt. Bei *analytischen Lösungsverfahren* hingegen kann die gesamte Extinktionsmatrix geschlossen ausgewertet werden. Die Bestimmung der relevanten Geschwindigkeitskonstanten muss also nicht bei jeder Wellenlänge einzeln erfolgen.

Um abzuwägen welche Methode der Auswertung, *numerisch* oder *analytisch*, besser für das untersuchte Reaktionssystem geeignet ist, wurden die gemessenen Extinktions-Zeit-Daten ebenfalls über eine *analytische Lösung* ausgewertet. Die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der nichtlinearen Ausgleichsrechnung von Gleichung (4.4) erhalten. Eine ausführliche Herleitung des mathematischen Zusammenhanges befindet sich im Anhang in Kapitel 7.5.1.2.

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + Q_{\lambda} [A]_0 \gamma_{\infty} \cdot \frac{(1 - e^{(\gamma_{\infty} - \gamma_u) K_{-3} (K-4)t})}{1 - \frac{\gamma_{\infty}}{\gamma_u} \cdot e^{(\gamma_{\infty} - \gamma_u) K_{-3} (K-4)t}} \quad (4.4)$$

$$\text{mit: } Q_{\lambda} = l \cdot (\varepsilon_{\lambda,A} - \varepsilon_{\lambda,E} + 2\varepsilon_{\lambda,C})$$

Um die großen Datenfelder, es wird die gesamte Extinktionsmatrix geschlossen betrachtet, auszuwerten, wurde eine von Herrn Fischer im Arbeitskreis verfasste Fortran95<sup>[85]</sup>-Routine zur Lösung nichtlinearer Optimierungsprobleme genutzt. Als Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion ergaben sich für das in Abbildung 4.1 gezeigte Beispiel  $k_3 = 36,9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-3} = 1,28 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Die Umsetzung des Bisphosphan-Neutralkomplexes  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) mit dem Diolefin-komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) zum Intermediat  $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (C) wurde insgesamt in 10 separaten Versuchen (Verhältnisse von 1:0,7 bis 1:1,5) UV/Vis-

<sup>[xxxv]</sup> Bei der Umsetzung des Diolefin-komplexes  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) mit dem Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) in Abbildung 4.1 ist 429,0 nm die Wellenlänge mit der größten Extinktionsänderung.

<sup>[xxxvi]</sup> Die Auswertung erfolgte bei den Wellenlängen von 350 nm bis 360 nm und 390 nm bis 470 nm. Der Wellenlängenbereich im Spektrum bei dem sich die gemessene Extinktion nur wenig änderte (360 nm bis 390 nm) wurde bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

spektroskopisch verfolgt und quantifiziert. Im Mittel aller individuellen Versuche wurden für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  und  $k_{-3}$  über die verschiedenen Methoden der Auswertung die folgenden Werte erhalten. Die *analytische Lösung* ergab  $k_3 = 39,7 \pm 2,1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-3} = 1,07 \pm 0,17 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , die *Formale Integration* bei der Wellenlänge mit der größten Extinktionsänderung  $k_3 = 39,1 \pm 2,7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-3} = 1,27 \pm 0,29 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und die *Formale Integration* bei allen registrierten Wellenlängen  $k_3 = 38,8 \pm 1,6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-3} = 1,13 \pm 0,09 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Die gewählten Methoden der Auswertung stimmen also überein und können damit jeweils auf weitere analoge Systeme angewendet werden. Die Versuche mit den anderen Liganden SegPhos, DM-SegPhos und DiFluorPhos werden durch die Übereinstimmung der Auswertungsmethoden untereinander dann nur noch mit der *analytischen Lösung* ausgewertet und sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

#### 4.2.2 Austausch des ersten Diolefinliganden – Umsetzung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit dem Bisphosphanliganden BINAP

Da es sich bei der zu untersuchenden Reaktion nach Schema 4.3 um eine konkurrierende Folgereaktion handelt, bei der beide Reaktionsschritte jeweils 2. Ordnung sind, war damit zu rechnen, dass sich bereits Endprodukt  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) bildet, noch bevor der Ausgangsstoff  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) vollständig verbraucht ist. Dieser Fakt ist besonders begünstigt, wenn sich die Ausgangskonzentrationen der beiden Reaktionspartner Komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) und Bisphosphanligand BINAP (B) sehr ähneln, selbst wenn die erste Teilreaktion der Folgereaktion deutlich schneller ist als die zweite. Deshalb mussten Reaktionsbedingungen gefunden werden, die sowohl den Austausch des zweiten Diolefinliganden, also den zweiten Teilschritt der Folgereaktion, als auch das in Kapitel 4.2.1 quantifizierte Gleichgewicht weitestgehend unterdrücken.

Zunächst musste jedoch erst einmal gezeigt werden, dass es sich bei dem Austausch des ersten Diolefinliganden um eine irreversible Reaktion handelt. Dazu wurde ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eines 1:1 Gemisches aus  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) und BINAP registriert. Zu der equilibrierten Lösung wurde ein Überschuss an Diolefin COD gegeben und erneut ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Beide  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren – mit und ohne COD – zeigten identische Signale, siehe Abbildung A 33 und Abbildung A 34. Da selbst mit einem Überschuss von 40 Äquivalenten COD kein weiterer Komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) und auch kein freier Bisphosphanligand BINAP (B) entstanden sind, kann davon ausgegangen werden, dass die erste Teilreaktion des Ligandenaustausches nach Schema 4.3 irreversibel abläuft.

Da die Geschwindigkeitskonstanten des Reaktionssystems feststehen, kann die Entkopplung der beiden Teilreaktionen nur durch geeignete Wahl der Anfangskonzentrationen erfolgen. Um diese zu ermitteln, wurden die das System beschreibenden Differentialgleichungen der Reaktionssequenz, siehe Schema 4.3 und Schema 4.4, durch geeignete Substitution und Quotientenbildung in folgende Gleichungen (4.5) bis (4.7) umgestellt. Die ausführliche Ableitung befindet sich im Anhang in Kapitel 7.5.1.3.

$$\frac{dy_2}{dy_1} = \frac{(y_1 - y_2 + 2y_3 - 2y_{-3})}{K_1(\beta - y_1 - y_3 + y_{-3})} \quad (4.5)$$



$$\frac{dy_3}{dy_1} = \frac{K_3(y_2 - y_3 + y_{-3})}{K_1(1 - y_1 - y_2)} \quad (4.6)$$

$$\frac{dy_{-3}}{dy_1} = \frac{K_{-3}(y_1 - y_2 + 2y_3 - 2y_{-3})^2}{K_1(\beta - y_1 - y_3 + y_{-3})(1 - y_1 - y_2)} \quad (4.7)$$

$$\text{mit: } y_i = \frac{x_i}{[B]_0}, \quad K_i = \frac{\kappa_i}{\kappa_2}, \quad \beta = \frac{[A]_0}{[B]_0}$$

$[A]_0$  und  $[B]_0$  sind die Anfangskonzentrationen der beiden Ausgangsstoffe  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  und BINAP,  $x_i$  die Reaktionslaufzahl und  $k_i$  die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Teilreaktionen  $i$ . Die  $y_i$ -Werte sind Quotienten aus den Reaktionslaufzahlen der jeweiligen Teilreaktionen und der Ausgangskonzentration  $[B]_0$ . Da  $K_i$  als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten festgelegt ist, ist  $\beta$  der einzige variable Parameter. Die Entkopplung der ersten beiden Teilreaktionen kann also nur durch geeignete Wahl der Ausgangskonzentrationen erfolgen. Auf die dritte Teilreaktion (Schema 4.4) kann leider kein Einfluss genommen werden. Da ihre Geschwindigkeitskonstanten ( $k_3$  und  $k_{-3}$ ) aber bereits separat bestimmt wurden, können sie direkt in die Überlegungen zur Entkopplung der ersten beiden Reaktionen einbezogen werden.

Werden die Gleichungen (4.5) bis (4.7) substituiert, werden für die drei Quotienten folgende Terme (4.8) erhalten.

$$\frac{dy_2}{dy_1} = \frac{k_2[C]}{k_1[A]} \quad \frac{dy_3}{dy_1} = \frac{k_3[E]}{k_1[B]} \quad \frac{dy_{-3}}{dy_1} = \frac{k_{-3}[C]^2}{k_1[A][B]} \quad (4.8)$$

Orientierend durchgeführte Messungen und die bereits ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  und  $k_{-3}$  des Gleichgewichtes nach Schema 4.4 ergeben, dass einerseits der zweite Schritt der Folgereaktion deutlich langsamer ist als der erste ( $k_2 \ll k_1$ ) und dass die Hinreaktion der Gleichgewichtseinstellung und der - kinetisch analoge - zweite Schritt der Folgereaktion mit ähnlicher Geschwindigkeit ablaufen ( $k_3 \approx k_2$ ) sollten. Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion des untersuchten Gleichgewichtes ( $k_{-3}$ ) ist im Vergleich zu allen anderen gesuchten Geschwindigkeitskonstanten sehr klein.

Die Berücksichtigung dieser Befunde und der zur alleinigen Untersuchung der ersten Teilreaktion erforderlichen „Entkopplungsbedingung“ ( $dy_{i>1}/dy_1 \rightarrow 0$ ) in Gleichung (4.8) führt zu dem Ergebnis, dass  $[A]_0 \gg [B]_0$  sein sollte, sprich die Ausgangskonzentration des Bisphosphanliganden BINAP (B) deutlich kleiner zu wählen ist als die des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A). Ist demzufolge die Konzentration  $[A]$  relativ groß, wird der Quotient  $dy_2/dy_1$  klein, da auch  $k_1$  größer als  $k_2$  ist. Das bedeutet, die zweite Teilreaktion hat wenig Einfluss auf die erste. Es ist also möglich auf diesem Wege, beide Teilreaktionen voneinander zu entkoppeln und so nur die Geschwindigkeitskonstante der ersten Teilreaktion zu bestimmen. Die anderen beiden Quotienten ( $dy_3/dy_1$  und  $dy_{-3}/dy_1$ ) geben Auskunft darüber, ob das Gleichgewicht die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der ersten Teilreaktion stören würde. Da die Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  und  $k_{-3}$  (bereits separat bestimmt) deutlich kleiner als  $k_1$  sind, kann dieses Gleichgewicht zwischen Ausgangsstoff (A) und

Endprodukt (E) mit dem Intermediat (C) unter den gewählten Anfangskonzentrationen gegenüber der ersten Teilreaktion vernachlässigt werden.

Um die erste Teilreaktion separat von den anderen beiden Reaktionen zu betrachten, wurde für die UV/Vis-spektroskopischen Messungen ein Verhältnis vom Komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  zum Liganden BINAP von 1:0,2 ausgewählt. Zur Spektrenregistrierung wurde wie bei der Quantifizierung der Gleichgewichtsreaktion die Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Technik genutzt, da für die erste Teilreaktion eine Reaktionszeit im Bereich weniger Sekunden zu erwarten war. In Abbildung 4.2 links ist ein typisches Reaktionsspektrum dargestellt. Bei 320 nm deutet sich ein isosbestischer Punkt an. Allerdings ist dieser Punkt nicht scharf, was darauf zurückzuführen ist, dass neben der ersten Teilreaktion bereits die Bildung des Endproduktes  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) aus dem Intermediat beginnt und parallel dazu das bereits beschriebene Gleichgewicht vorliegt. Im Extinktionsdiagramm, (Abbildung 4.2 rechts) bei dem die Extinktionen ausgewählter Wellenlängen gegen die Extinktion der Referenzwellenlänge von 340,4 nm aufgetragen wurden, resultieren Geraden, um die die Messpunkte bei fortschreitender Reaktion allerdings mehr streuen. Die Auswertung der Extinktions-Zeit-Daten erfolgte daher nur bis zu einem Umsatz von 50 %.

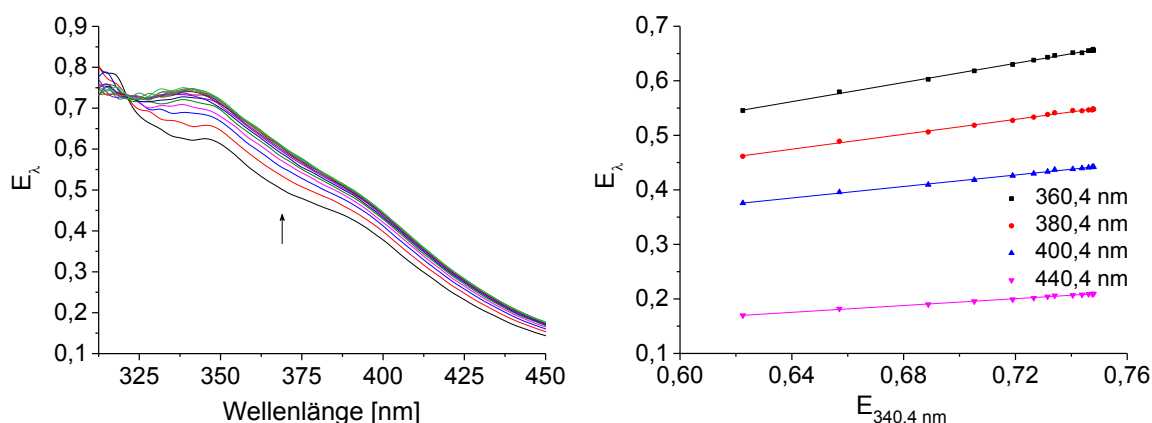


Abbildung 4.2: UV/Vis-Reaktionsspektren für die Reaktion von  $1,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Diolefinkomplexes  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) mit  $3,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Liganden BINAP (B) (Verhältnis 1:0,2) in THF (links). Das entsprechende Extinktionsdiagramm mit der Referenzwellenlänge 340,4 nm ist rechts dargestellt.

Die gesuchte Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  lässt sich aus der *analytischen Lösung* nach Gleichung (4.9) ermitteln. Die Herleitung befindet sich im Anhang in Kapitel 7.5.1.4.<sup>[45]</sup>

$$E_\lambda = \frac{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_{\lambda,\infty} \cdot \frac{[B]_0}{[A]_0} \cdot e^{([B]_0 - [A]_0)k_1 t}}{1 - \frac{[B]_0}{[A]_0} \cdot e^{([B]_0 - [A]_0)k_1 t}} \quad (4.9)$$

$$\text{mit: } E_{\lambda,\infty} = [A]_0 \cdot Q_\lambda + E_{\lambda,0} \quad \text{und} \quad \tilde{E}_{\lambda,\infty} = [B]_0 \cdot Q_\lambda + E_{\lambda,0}$$

$$Q_\lambda = l \cdot (-\varepsilon_{\lambda,A} - \varepsilon_{\lambda,B} + \varepsilon_{\lambda,C} + \varepsilon_{\lambda,D})$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der ersten Teilreaktion  $k_1$  wurde zunächst die nichtlineare Regression nach Gleichung (4.9) über alle Wellenlängen einzeln durchgeführt

und dann der Mittelwert aus den Ergebnissen der einzelnen Wellenlängen gebildet. Dafür wurde eine selbstgeschriebene MATLAB<sup>®</sup>-Routine<sup>[46]</sup> genutzt. Für das in Abbildung 4.2 links dargestellte Reaktionsspektrum wurde ein Wert von  $k_1 = 1777 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  für die gesuchte Geschwindigkeitskonstante erhalten. Im Mittel von acht durchgeführten individuellen Versuchen wurde ein Wert für  $k_1$  von  $1763 \pm 60 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  bestimmt.

Außerdem wurde die *analytische Auswertung* ebenso geschlossen über alle Wellenlängen mit Hilfe einer Fortran95 Routine durchgeführt.<sup>[85]</sup> Die Auswertung des Einzelversuches ergab  $k_1 = 1821 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Der Durchschnittswert der gesuchten Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  aus den acht individuellen Versuche wurde mit  $k_1 = 1790 \pm 114 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  bestimmt. Die Ergebnisse beider Methoden der Auswertung stimmen also gut überein und sind zur Anwendung geeignet.

### 4.2.3 Austausch des zweiten Diolefinliganden – Umsetzung des Komplexes $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ mit dem Bisphosphanliganden BINAP

Auch für den Austausch des zweiten Diolefinliganden musste zunächst überprüft werden, ob diese Teilreaktion 2. Ordnung irreversibel ist. Dazu wurde das Endprodukt, der Komplex  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (E) mit einem Überschuss COD (1:500) versetzt. Das anschließend registrierte <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigte ausschließlich das Signal des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ , Abbildung A 35, sodass geschlussfolgert werden konnte, dass der zweite Teilschritt der betrachteten Folgereaktion ebenfalls irreversibel ist.

Aus Voruntersuchungen war bereits bekannt, dass der Austausch des zweiten Diolefinliganden deutlich langsamer ist, als der des ersten. Daher sollte auch die zweite Teilreaktion separat untersuchbar sein. Allerdings waren die zunächst geplanten, vom Intermediat ausgehenden, UV/Vis-spektroskopischen Messungen nicht praktikabel. Aufgrund der Existenz des zuvor in Kapitel 4.2.1 untersuchten Gleichgewichtes, würden sich nach dem Lösen des Intermediates  $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (C) die Komplexe  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (A) und  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (E) gemäß Schema 4.4 bilden. Deshalb musste auch die zweite Teilreaktion, analog zur ersten, ausgehend von den beiden Ausgangsstoffen untersucht werden. Zur Ermittlung der geeigneten experimentellen Reaktionsbedingungen wurde ein analoger mathematischer Ansatz wie bei der ersten Teilreaktion gewählt. Die vollständige mathematische Ableitung findet sich im Anhang (7.5.1.3).

Die entscheidenden Quotientengleichungen zur Separierung des zweiten Reaktionsschrittes sind:

$$\frac{dy_1}{dy_2} = \frac{K_1(\beta - y_1 - y_3 + y_{-3})}{(y_1 - y_2 + 2y_3 - 2y_{-3})} = \frac{k_1[A]}{k_2[C]} \quad (4.10)$$

$$\frac{dy_3}{dy_2} = \frac{K_3(\beta - y_1 - y_3 + y_{-3})(y_2 - y_3 + y_{-3})}{(1 - y_1 - y_2)(y_1 - y_2 + 2y_3 + 2y_{-3})} = \frac{k_3[A][E]}{k_2[B][C]} \quad (4.11)$$

$$\frac{dy_{-3}}{dy_2} = \frac{K_{-3}(y_1 - y_2 + 2y_3 - 2y_{-3})}{(1 - y_1 - y_2)} = \frac{k_{-3}[C]}{k_2[B]} \quad (4.12)$$

In diesem Fall muss  $[B]_0 \gg [A]_0$  gelten. Denn nur wenn die Konzentration an (A) klein ist und (A) schnell vollständig in (C) umgewandelt wird, hat Teilreaktion 1 wenig Einfluss auf

die zweite Teilreaktion. Die schnelle Bildung von (C) aus (A) wird schon dadurch begünstigt, dass  $k_1 \gg k_2$  ist und weiterhin noch durch einen Überschuss von (B) gegenüber (A) gefördert. Ein großer Überschuss von  $[A]_0$  gegenüber  $[B]_0$  sollte also dazu führen, dass die zweite Teilreaktion isoliert von der ersten betrachtet werden kann.

Die Verhältnisse (4.11) und (4.12) bestätigen wiederum, dass unter den gewählten Anfangskonzentrationen, also  $[B]_0 \gg [A]_0$ , die Gleichgewichtsreaktion nach Schema 4.4 die zu untersuchende Reaktion praktisch nicht beeinflusst. Denn wenn (A) schnell verbraucht ist, kann (A) nicht mehr mit dem Endprodukt (E) weiter reagieren, das Gleichgewicht stört also auch nicht.

Für die UV/Vis-spektroskopischen Messungen wurden praktische Verhältnisse von  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) zu BINAP (B) von 1:5 gewählt. Wie zu erwarten war, wurde kein isosbestischer Punkt erhalten (Abbildung A 36), da keine einheitliche Reaktion mehr, sondern die Folge aus erster und zweiter Teilreaktion vorlag. Diese beiden Teilreaktionen sind anhand des Extinktionsdiagramms (Abbildung 4.3 links) oder noch besser anhand des Konzentrations-Zeit-Verlaufes (Abbildung 4.3 rechts) gut voneinander zu trennen. Dies ermöglicht die Festlegung des „Startpunktes“, ab dem ausschließlich die zweite Reaktion abläuft. Die „Startkonzentrationen“ für den zweiten Teilschritt der Reaktionssequenz, die Reaktion des Intermediates  $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (C) mit dem Liganden BINAP (B), sind zunächst unbekannt, können nun aber aus der bekannten Stöchiometrie berechnet werden.

Auch die zweite Teilreaktion wurde analog zur ersten über eine nichtlineare Optimierung der Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit nach Gleichung (4.9) ausgewertet. Der in Abbildung A 36 dargestellte Versuch ergab  $k_2 = 18,0 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Im Mittel von fünf individuellen Versuchen wurde eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_2 = 18,0 \pm 0,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  erhalten.

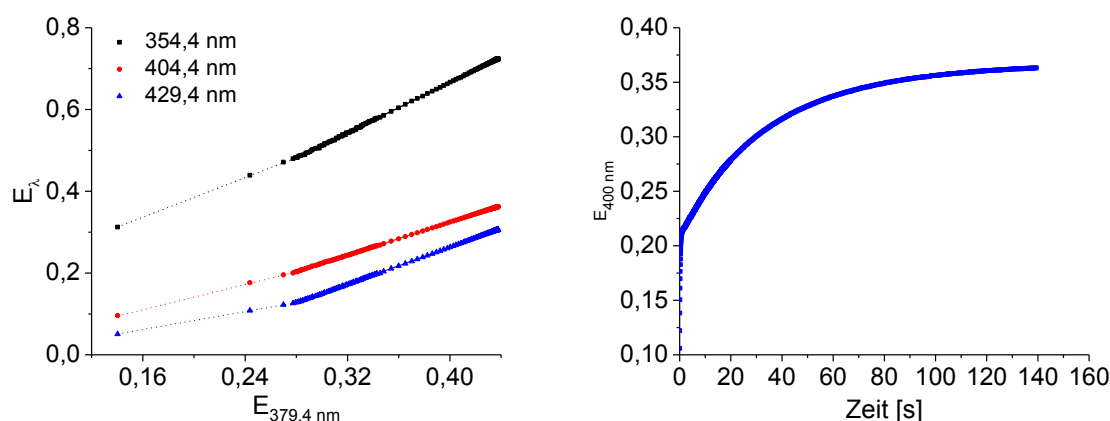


Abbildung 4.3: Extinktionsdiagramm für die in Abbildung A 36 dargestellten UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung des Diolefinkomplexes  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  mit dem Liganden BINAP (1:5) in THF zur separaten Untersuchung des zweiten Teilschrittes der Folgereaktion mit der Referenzwellenlänge 379,4 nm (links) und entsprechender Extinktions-Zeit-Verlauf bei der Referenzwellenlänge 400 nm.

#### 4.2.4 Zusammenfassung der drei Teilreaktionen für die Bildung des Rhodium-Bisphosphan-Neutralkomplexes $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, wie alle relevanten Geschwindigkeitskonstanten der in Schema 4.3 und Schema 4.4 dargestellten Reaktionssequenz bestimmt werden konnten. Dazu wurden die entsprechenden Messungen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt, die eine Separierung der einzelnen Teilreaktionen zuließen. Es wurden verschiedene Methoden für die Auswertung genutzt. Bei der Bestimmung der Geschwindigkeiten des Gleichgewichtes  $k_3$  und  $k_{-3}$  wurden sowohl eine *analytische* als auch eine *numerische Lösung* abgeleitet, beide führen zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Versuche zur Quantifizierung der beiden Teilschritte der Folgereaktion wurden jeweils mit einer *analytischen Lösung* über alle Wellenlängen geschlossen ausgewertet. Für die Bildung des  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexes  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) aus dem  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Diolefin-komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) wurden die folgenden Geschwindigkeitskonstanten ermittelt:  $k_1 = 1790 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_2 = 18,0 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_3 = 39,7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-3} = 1,07 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Zur Validierung der gewählten Reaktionsbedingungen und Annahmen wurde in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 das Differentialgleichungssystem nochmals mit allen experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten numerisch gelöst. Die Simulation zeigt eindeutig, dass für den ersten Teilschritt bei einem Verhältnis von  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) zu BINAP (B) von 1 bei einem 90 %igen Umsatz von  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) bereits mehr als 2 % an  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) vorliegen, Abbildung 4.4 (links). Außerdem ist zu erkennen, dass mehr BINAP (B) als  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) umgesetzt wird, was darauf zurückzuführen ist, dass das BINAP (B) bereits mit dem entstandenen Intermediat  $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (C) weiter zum Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) reagiert. Erst ab einem Verhältnis von 5, was mindestens den experimentell gewählten Bedingungen entspricht, ist die störende Produktbildung auch bei großen Umsätzen praktisch nicht zu beobachten, Abbildung 4.4 (rechts).

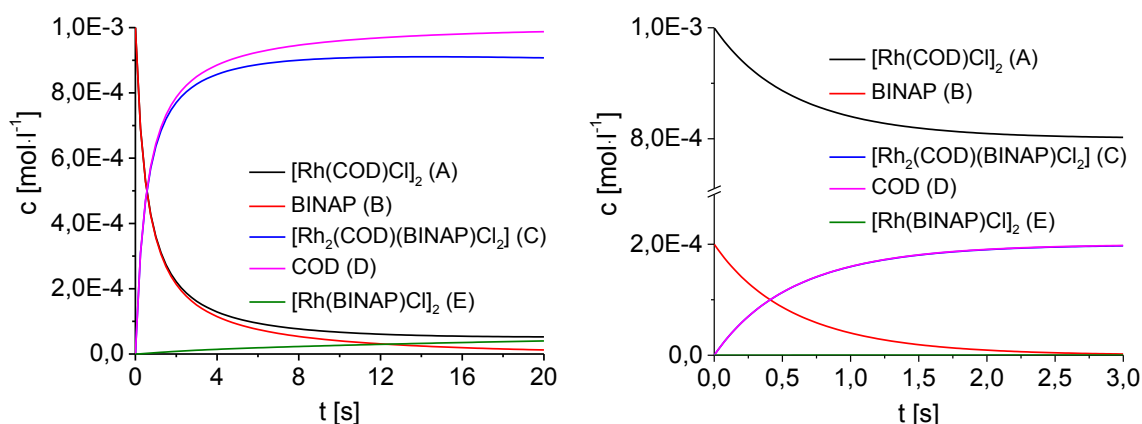


Abbildung 4.4: Simulierte Konzentrations-Zeit-Daten für die in Schema 4.3 und Schema 4.4 dargestellte Reaktionssequenz mit den in dieser Arbeit experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = 1790 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_2 = 18 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_3 = 40 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-3} = 1,1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  im Verhältnis  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  zu BINAP von 1:1 (links) und 1:0,2 (rechts).

In Analogie dazu wurde das Differentialgleichungssystem für die Betrachtung des zweiten Reaktionsschrittes ebenfalls mit den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten numerisch gelöst. Abbildung 4.5 (links) verdeutlicht die Problematik, dass bereits über 6 % an Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) gebildet wurden, ehe der Ausgangsstoff  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) vollständig umgesetzt ist, wenn das Verhältnis  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) zu BINAP (B) 1:2 beträgt. Wird dagegen ein Verhältnis  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) zu BINAP (B) von 1:5 gewählt, liegt weniger als 1 %  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (E) vor, während bereits mehr als 95 %  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) umgesetzt wurden, Abbildung 4.5 (rechts).

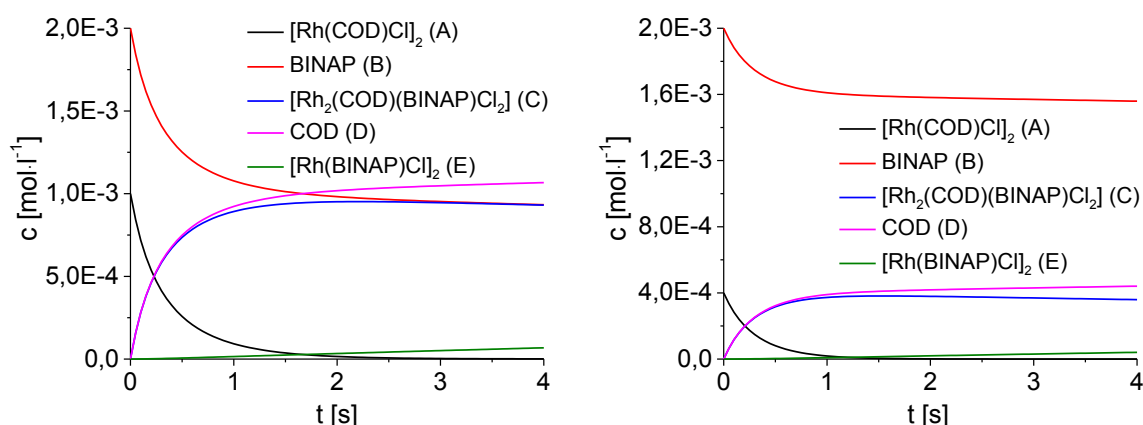


Abbildung 4.5: Simulierte Konzentrations-Zeit-Daten für die in Schema 4.3 und Schema 4.4 dargestellte Reaktionssequenz mit den in dieser Arbeit experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = 1790 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_2 = 18 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_3 = 40 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_3 = 1,1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  im Verhältnis  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  zu BINAP von 1:2 (links) und 1:5 (rechts).

Es konnte also gezeigt werden, dass sinnvolle Reaktionsbedingungen ausgewählt wurden und die ermittelten Daten konsistent sind.

#### 4.2.5 Untersuchungen mit weiteren Liganden

Nachdem am Beispiel des Liganden BINAP die Methode zur Quantifizierung des Ligandenaustausches bei der Bildung der  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexe entwickelt und bestätigt werden konnte, wurde sie nun auf weitere Liganden angewendet. Problematisch war dabei allerdings, wie eingangs bereits erwähnt, dass oftmals nicht nur der gewünschte Zielkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ , sondern zusätzlich eine Reihe von Nebenprodukten entstehen. Für eine kinetische Analyse mit der oben dargestellten Methode sind solche Systeme nicht geeignet.

Reaktionssysteme, bei denen ein vollständiger Ligandenaustausch ohne unerwünschte Nebenprodukte vollzogen wird, sind:  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  mit SegPhos, DM-SegPhos, SynPhos und DiFluorPhos.<sup>[82]</sup> Allerdings zeigten sich noch andere Schwierigkeiten, die eine Quantifizierung einzelner Systeme unmöglich machten. Die SynPhos-Komplexe sind beispielsweise lediglich ausreichend in Dichlormethan und nicht in THF löslich. Dichlormethan greift jedoch die sehr empfindlichen Dichtungsringe der stopped-flow Apparatur an, sodass auf eine Vermessung dieser Systeme verzichtet wurde. Des Weiteren

konnte leider die Gleichgewichtsreaktion mit dem  $[\text{Rh}(\text{DiFluorPhos})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  nicht quantifiziert werden, da das  $[\text{Rh}(\text{DiFluorPhos})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff ist und selbst bei der Handhabung in der Glovebox oxidiert wurde.

Die Versuche mit den Bisphosphanliganden SegPhos, DM-SegPhos und teilweise DiFluorPhos wurden analog zu den dargestellten Versuchen mit BINAP durchgeführt. Zunächst erfolgte jeweils die spektroskopische Untersuchung des Gleichgewichtes. Mit den erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten wurden dann die optimalen experimentellen Bedingungen für die Untersuchungen der einzelnen Teilreaktionen festgelegt und die Teilreaktionen separat voneinander untersucht. Tabelle 4.1 fasst die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen der Systeme mit den verschiedenen Liganden zusammen.

Tabelle 4.1: Übersicht über die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexe nach Schema 4.3 und Schema 4.4 mit den Liganden BINAP, SegPhos, DM-SegPhos und DiFluorPhos.

Ligand	$k_1$ [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$k_2$ [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$k_3$ [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$k_{-3}$ [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$t_{98\% \text{ Umsatz}}$ [min]
BINAP	1790	18	39,7	1,07	22
SegPhos	10617	121	16,7	1,43	3
DM-SegPhos	13466	14	0,3	0,6	28
DiFluorPhos	8080*	220*	-	-	2

\*Orientierende Werte, da die Geschwindigkeitskonstanten für das Gleichgewicht nicht gemessen werden konnten.

Es zeigte sich jeweils ein sehr schneller erster Ligandenaustausch gefolgt von einem deutlich langsameren zweiten Austausch. Der Austausch des zweiten Diolefinliganden ist also der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Bildung des Intermediates  $[\text{Rh}_2(\text{PP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (C) ist beim SegPhos, DM-SegPhos und DiFluorPhos deutlich schneller als mit dem Liganden BINAP (B), was dazu führte, dass sich beide Teilreaktionen nun einfacher separieren ließen und somit moderatere Reaktionsbedingungen, also weniger Überschuss vom Liganden bzw. vom Diolefin-komplex, gewählt werden konnten. Auch das Gleichgewicht hatte bei diesen Liganden keinen so deutlichen Einfluss auf die eigentlich zu untersuchende Reaktionssequenz, wie bei den Versuchen mit dem Liganden BINAP.

Insgesamt zeigte sich in den quantitativen Betrachtungen, dass der Ligandenaustausch, der natürlich auch bei der *in situ* Durchführung einer Katalyse abläuft, deutlich länger dauert als oftmals angenommen und auch vom gewählten Liganden abhängig ist. Da der Austausch des zweiten Diolefinliganden für alle untersuchten Beispiele deutlich langsamer ist als der des ersten, ist anzunehmen, dass der häufig in der Literatur beschriebene Farbumschlag keinesfalls der angenommenen Bildung des Bisphosphan-Neutralkomplexes, sondern lediglich der Bildung des Intermediates zuzuschreiben ist.

Mit den in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ist es möglich für gewählte Ausgangsbedingungen zu berechnen, wie lange die *in situ* Bildung des gewünschten

Bisphosphan-Neutralkomplexes wirklich dauert. Für Standardreaktionsbedingungen aus der Literatur,  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  und  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Ligand in 5 ml Lösungsmittel, wurde die Zeit bis zu einem Umsatz von 98 % des Bisphosphan-Neutralkomplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  für die Beispiele in Tabelle 4.1 berechnet und in der letzten Spalte dargestellt. Für die Versuche mit den Liganden BINAP und DM-SegPhos dauert die Ligandenaustauschreaktion mit 22 min und 28 min deutlich länger als angenommen. Da beide Teilreaktionen Reaktionen 2. Ordnung sind und damit die Konzentrationen der beteiligten Spezies einen beträchtlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, würden die Ligandenaustauschreaktionen bei Erniedrigung der Konzentrationen sogar noch einmal deutlich länger dauern. Bezogen auf das obige Beispiel bedeutet das, dass bei Einsatz von 10 ml anstatt von 5 ml Lösungsmittel der vollständige Ligandenaustausch mit BINAP 44 min und mit DM-SegPhos 56 min dauern würde.

Die dargestellten Ergebnisse und Schlussfolgerungen zeigen, dass der *in situ* Ligandenaustausch nicht, wie üblicherweise angenommen, „augenblicklich“ erfolgt und der resultierende Präkatalysator also keinesfalls unmittelbar nach Zusammengeben der *in situ* Komponenten für die Katalyse zur Verfügung steht.

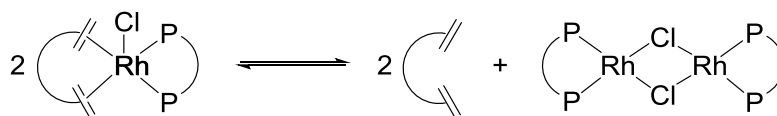
### 4.3 Bildung von fünffach koordinierten Rhodiumkomplexen

#### 4.3.1 Quantifizierung der Bildung der einkernigen, fünffach koordinierten Rhodiumkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$

Die ausführlichen systematischen Untersuchungen zur Bildung der  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexe  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  durch zweifachen Ligandenaustausch aus dem  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Diolefin-Komplex  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  von Frau Meißner zeigten, dass nicht bei allen untersuchten Reaktionssystemen ausschließlich die erwarteten Bisphosphan-Neutralkomplexe entstehen. Bei der Umsetzung der Diolefinvorstufe  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  mit den Bisphosphanen DPPP und XantPhos entstehen Gemische aus dem erwarteten Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  und einem fünffach koordinierten Komplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{COD})\text{Cl}]$ . Es handelt sich dabei um eine einkernige Rhodium-Spezies, bei der neben dem Bisphosphanliganden ein Diolefin und ein Chloridion koordiniert sind. Wird die NBD-Vorstufe  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  verwendet, lassen sich solche Komplexe beispielsweise auch mit DPPP, DPPB, BINAP und SegPhos beobachten. Teilweise entstehen die fünffach koordinierte Rhodiumspezies sogar quantitativ.

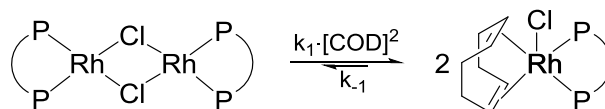
Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der zweikernige Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  und die monomere fünffach koordinierte Rhodiumspezies  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$  im Gleichgewicht stehen, siehe Schema 4.5. Werden beispielsweise Kristalle des fünffach koordinierten Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  in THF gelöst, entstehen zu etwa gleichen Teilen der monomere Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  und der dimere Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ . Durch Zugabe oder Entfernen des Diolefins COD kann die Gleichgewichtslage praktisch vollständig jeweils in die gewünschte Richtung verschoben werden.<sup>[83]</sup>





Schema 4.5: Gleichgewicht zwischen dem monomeren, fünffach koordinierten Komplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$  und dem  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten dimeren Komplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ .

Die Bildung des monomeren, fünffach koordinierten Komplexes sollte zunächst über das Gleichgewicht zwischen monomerem und dimeren Neutralkomplex, siehe Schema 4.5, quantifiziert werden. Für die Untersuchungen wurde das Reaktionssystem  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2/[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  ausgewählt. Die Untersuchungen können prinzipiell von beiden Seiten des Gleichgewichtes aus durchgeführt werden. Da jedoch die Gleichgewichtseinstellung durch das langsame physikalische Auflösen der Kristalle des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  gestört wird, ist es von Vorteil mit dem dimeren Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  zu starten. Ausgehend von diesem Komplex wird außerdem der Beginn der Gleichgewichtseinstellung durch die Zugabe des Diolefins COD festgelegt. Weiterhin kann mit dieser Methodik, durch die Wahl der Konzentration des COD, sowohl die Lage des Gleichgewichtes als auch die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, gesteuert werden. Bei einem sehr großen Überschuss an COD wird die Reaktion quasi irreversibel gestaltet und durch Pseudobedingungen die Reaktionsordnung vereinfacht. So lässt sich die Reaktion 3. Ordnung auf eine Reaktion pseudo-1. Ordnung reduzieren, Schema 4.6.



Schema 4.6: Gleichgewicht zwischen dem  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten dimeren Komplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  und dem monomeren, fünffach koordinierten Komplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{COD})\text{Cl}]$  in Gegenwart eines großen Überschusses an COD (PP = DPPP).

Die Quantifizierung erfolgte also ausgehend vom dimeren Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  mit einem Überschuss des Diolefins COD und wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Abbildung 4.6 zeigt die von Frau *Meißner* durch Integration der Signale erhaltenen entsprechenden zeitabhängigen Konzentrationen des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  für verschiedene COD-Überschüsse.<sup>[81]</sup> Die entsprechende aufgetragene zeitabhängige Bildung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  ist in Abbildung A 37 dargestellt.

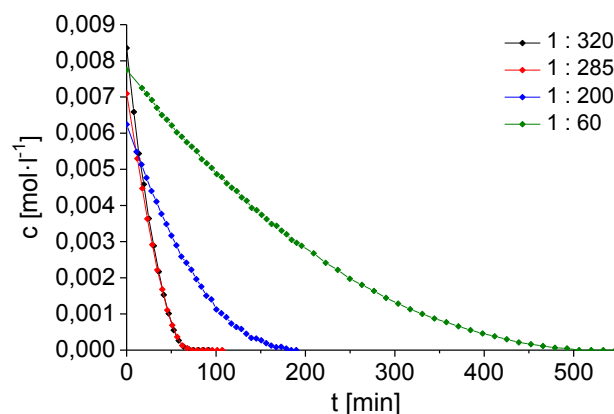


Abbildung 4.6: Verfolgung der Konzentrationsabnahme des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  bei der Umsetzung mit einem 320-fachen Überschuss (schwarz), einem 285-fachen Überschuss (rot), einem 200-fachen Überschuss (blau) und einem 60-fachen Überschuss (grün) an COD mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie in  $\text{THF-d}_8$ .

Wie zu erwarten war, nimmt die Umsatzgeschwindigkeit mit steigender COD-Konzentration deutlich zu. Bei den Versuchen mit dem 200- bis 300-fachen Überschuss kommt es im Vergleich zu dem Versuch mit 60-fachem Überschuss mehr als doppelt so schnell zur vollständigen Produktbildung. Aber auch innerhalb der einzelnen Versuche verläuft die Abnahme der Konzentration nicht, wie es für eine Reaktion pseudo-1. Ordnung zu erwarten wäre. In Abbildung 4.7 ist die Konzentrationsabnahme für die Umsetzung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  mit einem 50-fachen Überschuss COD in violett dargestellt. Nach 120 min sind 50 % des Zweikernkomplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  umgesetzt. Die Halbwertszeit beträgt also 120 min. Bei einer Reaktion 1. Ordnung sollten nach der dreifachen Halbwertszeit, in diesem Beispiel also nach 360 min, 87,5 % des Ausgangskomplexes umgesetzt sein. Dies ist jedoch schon nach 290 min der Fall. Die Reaktion wird also mit zunehmender Produktbildung schneller.

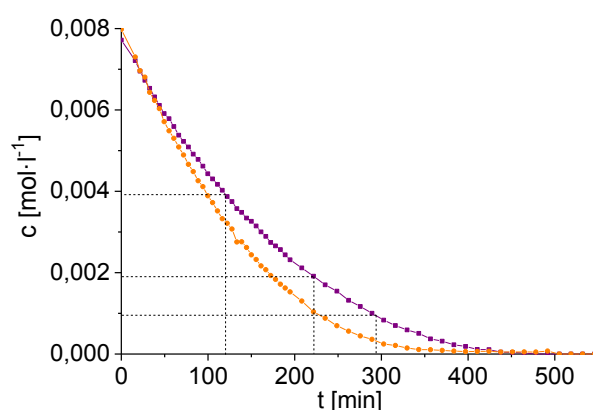
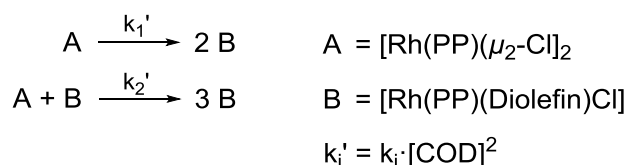


Abbildung 4.7: Verfolgung der Konzentrationsabnahme des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  bei der Umsetzung des Komplexes mit einem 50-fachen Überschuss an COD (violette Kurve) und nach erneuter Zugabe des Ausgangskomplexes zur ausreagierten Reaktionslösung (orangefarbene Kurve) mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie in  $\text{THF-d}_8$ .

Um zu überprüfen, ob die mit zunehmender Reaktionsdauer für eine Reaktion 1. Ordnung zu große Reaktionsgeschwindigkeit, auf eine Autokatalyse zurückzuführen ist, wurde in einem weiteren Versuch zur ausreagierten Reaktionslösung - es liegt quantitativ der Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  mit überschüssigem COD vor - erneut der Ausgangskomplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  gegeben und die Abnahme der Konzentration des Komplexes in Anwesenheit des bereits in der ersten Umsetzung gebildeten Produktes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  verfolgt. Für beide Versuchsteile wurden die abnehmenden Konzentrationen des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  in einem Diagramm aufgetragen. Es ist ein deutlicher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bei bereits vorhandenem Produkt  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  zu sehen (orangefarbene Kurve in Abbildung 4.7). Parallel zur stöchiometrischen Reaktion läuft demnach eine autokatalysierte Reaktion ab, bei der aus einem dimeren Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  und einem fünffach koordinierten Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  in Gegenwart eines Überschusses an COD drei fünffach koordinierte Produkte  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  entstehen, Schema 4.7.<sup>[83]</sup> Allerdings konnte nicht aufgeklärt werden, ob der Produktkomplex selbst, ein Ionenpaar oder freies Chlorid in Lösung als Autokatalysator fungiert.



Schema 4.7: Vereinfachtes Reaktionsschema der parallel ablaufenden stöchiometrischen und autokatalysierten Reaktion bei der Bildung der monomeren, fünffach koordinierten Spezies  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diölefin})\text{Cl}]$ .

Für das in Schema 4.7 dargestellte Reaktionssystem, bestehend aus stöchiometrischer und autokatalysierter Reaktion wurde die folgende *analytische Lösung*, siehe Gleichung (4.13), zur Quantifizierung der in Abbildung 4.6 dargestellten Reaktionen abgeleitet. Die vollständige mathematische Herleitung findet sich im Anhang (Kapitel 7.5.1.5).

$$[A]_0 - [A] = \frac{[B]}{2} = X = \frac{k_1' \cdot [A]_0 (e^{(k_1' + 2k_2'[A]_0)t} - 1)}{2k_2' \cdot [A]_0 + k_1' \cdot e^{(k_1' + 2k_2'[A]_0)t}} \quad (4.13)$$

$$\text{mit: } k_i' = k_i \cdot [\text{COD}]^2$$

Durch Optimierung der Konzentrations-Zeit-Daten gemäß Gleichung (4.13) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die in Tabelle 4.2 zusammengefassten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  erhalten.

Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit des COD-Überschusses dargestellt. Es zeigte sich ein unerwarteter Trend der eigentlich als konstant zu erwarteten Geschwindigkeitskonstanten. Dieser ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass im Vergleich zur Lösungsmittelmenge sehr große Volumina an COD eingesetzt wurden, Tabelle 4.2 Spalte 5: Verhältnis  $V_{\text{COD}} : V_{\text{THF}}$ . Aus diesem Grund kann nicht mehr von reinem Lösungsmittel gesprochen werden, sondern von einem „Lösungsmittelgemisch“, welches bei jedem Versuch eine andere Zusammensetzung aufweist, womit sich auch Eigenschaften wie beispielsweise

die Dielektrizitätskonstante, das Dipolmoment, die Molrefraktion und die Oberflächenspannung ändern.<sup>[54]</sup> Durch diesen Lösungsmittelleffekt und den daraus resultierenden Änderungen in den Eigenschaften desselben wird auch der Trend in den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erklärbar.

Tabelle 4.2: Ermittelte Werte für  $k_1$  und  $k_2$  als Ergebnisse der Optimierung nach Gleichung (4.13) für fünf verschiedene  $^{31}\text{P}$ -NMR Messungen der Umsetzung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (A) mit einem Überschuss des Diolefins COD.

Nr.	$[A]_0^{\text{[xxxvii]}}$ [mol·l <sup>-1</sup> ]	$[\text{COD}]_0$ [mol·l <sup>-1</sup> ]	Verhältnis $[\text{COD}]_0 : [A]_0$	Verhältnis $V_{\text{COD}} : V_{\text{THF}}$	$k_1$ [l <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [l <sup>3</sup> ·mol <sup>-3</sup> ·min <sup>-1</sup> ]
1	$8,35 \cdot 10^{-3}$	2,66	320	0,46	$3,30 \cdot 10^{-3}$	0,12
2	$7,09 \cdot 10^{-3}$	2,03	285	0,33	$4,29 \cdot 10^{-3}$	0,43
3	$6,24 \cdot 10^{-3}$	1,22	200	0,18	$6,14 \cdot 10^{-3}$	0,55
4	$7,64 \cdot 10^{-3}$	0,46	60	0,06	$1,71 \cdot 10^{-2}$	0,64
5	$7,72 \cdot 10^{-3}$	0,40	50	0,05	$2,94 \cdot 10^{-2}$	0,75

Zusätzlich zur NMR-spektroskopischen Verfolgung der Umsetzung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  mit einem Überschuss an COD zum Produkt  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  wurde diese Reaktion auch mit stopped-flow UV/Vis-Spektroskopie quantifiziert, da sich mit dieser Methode mehr und damit auch genauere Daten als bei der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie registrieren lassen. Abbildung A 38 zeigt charakteristische UV/Vis-Reaktionsspektren für die zeitliche Verfolgung der Produktbildung. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der stöchiometrischen und der autokatalysierten Reaktion (Schema 4.7) aus den UV/Vis-Reaktionsspektren wurde Gleichung (4.14) als *analytische Lösung* der zeitlichen Absorptionsänderung abgeleitet. Die mathematische Herleitung (Kapitel 7.5.1.5), das Extinktionsdiagramm und die graphische Darstellung der Anpassung für ausgewählte Wellenlängen sind im Anhang dargestellt (Abbildung A 39 und Abbildung A 40).

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + Q_{\lambda} \frac{k'_1 \cdot [A]_0 (e^{(k'_1 + 2k'_2[A]_0)t} - 1)}{2k'_2 \cdot [A]_0 + k'_1 \cdot e^{(k'_1 + 2k'_2[A]_0)t}} \quad (4.14)$$

$$\text{mit: } Q_{\lambda} = l \cdot (-\varepsilon_{\lambda,A} + 2\varepsilon_{\lambda,B}) \quad \text{und} \quad k'_i = k_i \cdot [\text{COD}]^2$$

Die Ergebnisse aus der Optimierung der Extinktions-Zeit-Daten sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Unter Berücksichtigung des COD : THF – Verhältnisses entsprechen diese in etwa den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen, wobei  $k_2$  aus bisher nicht bekannten Gründen deutlicher abweicht.

<sup>[xxxvii]</sup> Es wurde versucht die Ausgangskonzentrationen des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  möglichst konstant zu halten. Aufgrund der Instabilität des Komplexes in Lösung konnte jedoch keine Stammlösung verwendet werden und der Komplex musste bei jedem Versuch in einer Glovebox neu eingewogen werden. Dadurch kommen die geringfügigen Unterschiede in den Ausgangskonzentrationen zustande.

Tabelle 4.3: Ermittelte Werte für  $k_1$  und  $k_2$  als Ergebnisse der Optimierung nach Gleichung (4.14) für zwei verschiedene UV/Vis-spektroskopische Messungen.<sup>[xxxviii]</sup>

Nr.	$[A]_0$ [mol·l <sup>-1</sup> ]	$[COD]_0$ [mol·l <sup>-1</sup> ]	Verhältnis $[COD]_0 : [A]_0$	Verhältnis $[COD]_0 : [THF]_0$	$k_1$ [l <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [l <sup>3</sup> ·mol <sup>-3</sup> ·min <sup>-1</sup> ]
6	$2,82 \cdot 10^{-3}$	2,42	860	0,42	$3,03 \cdot 10^{-3}$	0,37
7	$3,08 \cdot 10^{-3}$	2,31	750	0,40	$2,73 \cdot 10^{-3}$	0,31

Für das in Abbildung 4.7 dargestellte Beispiel der Umsetzung des Komplexes  $[Rh(DPPP)(\mu_2-Cl)]_2$  mit einem 50-fachen Überschuss COD soll nun der Beitrag der autokatalysierten Reaktion an der Gesamtreaktion dargestellt werden. Dazu wurden mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  die rein stöchiometrisch ablaufende Reaktion simuliert und mit den experimentellen Daten, welche eine Kombination aus stöchiometrischer und autokatalysierter Reaktion darstellen, gegenübergestellt (Abbildung 4.8). Die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz verdreifacht sich nahezu, wenn der autokatalytische Teil nicht berücksichtigt wird.

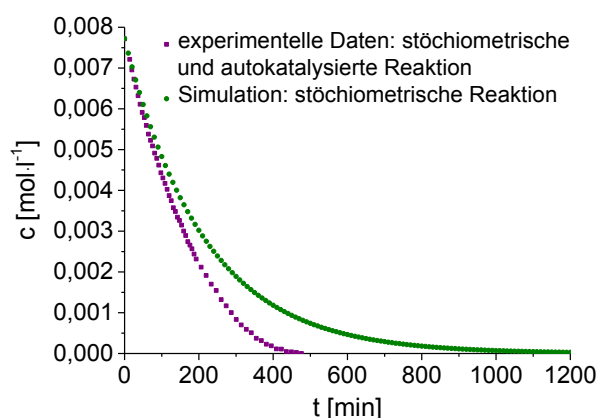


Abbildung 4.8: Darstellung des Beitrages der autokatalysierten Reaktion durch Simulation der reinen stöchiometrischen Reaktion für die Umsetzung von  $[Rh(DPPP)(\mu_2-Cl)]_2$  mit COD im Verhältnis 1:50 (grüne Kurve) und den experimentellen Werten des Versuches, also der Summe aus stöchiometrischer und autokatalysierter Reaktion, unter denselben Reaktionsbedingungen (violette Kurve).

Es ist also gelungen die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für die Bildung des fünffach koordinierten Komplexes  $[Rh(DPPP)(COD)Cl]$  aus dem dimeren Komplex  $[Rh(DPPP)(\mu_2-Cl)]_2$  in Gegenwart eines Überschusses des Diolefins COD, Schema 4.6, zu bestimmen. Wie eingangs dargestellt, ist die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante  $k_{-1}$  der dazugehörigen Rückreaktion ausgehend vom Komplex  $[Rh(DPPP)(COD)Cl]$  nicht möglich, da das langsame physikalische Auflösen die Gleichgewichtseinstellung stören würde. Von daher sollte die Geschwindigkeitskonstante  $k_{-1}$  aus der Gleichgewichtskonstanten  $K$  und der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  der Bildung der monomeren Spezies  $[Rh(DPPP)(COD)Cl]$  berechnet werden. Dies war jedoch auch nicht möglich, da die

<sup>[xxxviii]</sup> Durch das im Vergleich zu den NMR-Versuchen größere Gesamtvolumen der Reaktionslösung (10 ml) ergeben sich trotz unterschiedlicher zugegebener COD-Mengen für beide Versuche ähnliche COD/THF-Verhältnisse.

Gleichgewichtskonstante  $K$  in reinem THF<sup>[xxxix]</sup> und die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ , wie bereits dargestellt, in THF/COD-Lösungsmittelgemischen bestimmt wurde. Durch das Verwenden dieser unterschiedlichen „Lösungsmittel“, ist es leider nicht möglich die Gleichgewichtskonstante und die beiden Geschwindigkeitskonstanten mit genügender Aussagekraft zu korrelieren.

Abschließend sollte die Bildung der fünffach koordinierten Spezies  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$  auch ausgehend vom Diolefinkomplex  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  UV/Vis-spektroskopisch verfolgt und quantifiziert werden, Schema 4.2. Dazu wurde das Reaktionssystem  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  und DPPP im Verhältnis 1:2 gewählt, da bei dieser Reaktion das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des fünffach koordinierten Komplexes liegt. Abbildung 4.9 zeigt ein UV/Vis-Spektrum des Ausgangskomplexes  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (schwarz), das erste Spektrum der Reaktion von  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  mit DPPP im Verhältnis 1:2 nach 8 ms (rot) und das separat gemessene UV/Vis-Spektrum des fünffach koordinierten Produktes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$  (blau).

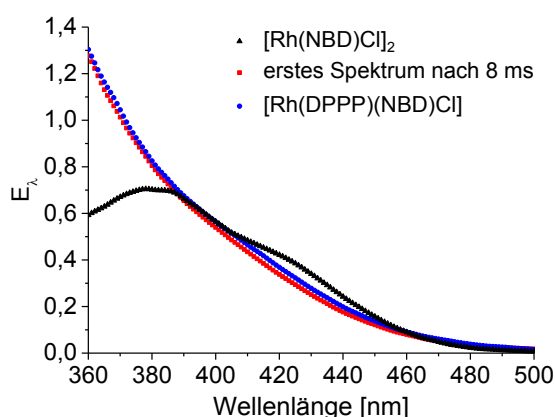


Abbildung 4.9: UV/Vis-Spektren des Ausgangskomplexes  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  (schwarz), das erste Spektrum der beobachteten Reaktion,  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  umgesetzt mit  $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  DPPP (Verhältnis 1:2), nach 8 ms (rot) und das Reinspektrum des fünffach koordinierten Produktes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$  (blau).

Überraschenderweise stimmen das erste Spektrum nach 8 ms und das Spektrum des Produktes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$  überein. Die Bildung des fünffach koordinierten Produktes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$  läuft also augenblicklich direkt aus dem Startkomplex und parallel zur relativ langsamen Bildung des Bisphosphan-Neutralkomplexes ab. Damit ist diese Bildung jedoch für eine Quantifizierung mit der Diodenarray-stopped-flow Technik zu schnell.

Allerdings zeigen diese experimentellen Befunde, dass der monomere, fünffach koordinierte Komplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$  eher ein Zwischenprodukt bei der Bildung des  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  als ein Endprodukt ist, Schema 4.2. Dafür spricht auch, dass die Bildung des monomeren, fünffach koordinierten Komplexes

<sup>[xxxix]</sup> Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten  $K$  werden die über  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ermittelten Konzentrationen der beiden Spezies  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  und  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in der equilibrierten Lösung nach Auflösen des fünffach koordinierten Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  in THF ins Verhältnis gesetzt. Allerdings wird die Gleichgewichtskonstante so in reinem THF ermittelt, es ist lediglich das aus dem Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  freigesetzte COD mit in Lösung.

aus dem Bisphosphan-Neutralkomplex nach den Ergebnissen dieser Arbeit schon mit großen Diolefinüberschüssen mehr als 8 Stunden dauert. Bei den *in situ* Reaktionen liegen lediglich zwei Äquivalente Diolefin (im Verhältnis zum Rhodium) in Lösung vor, sodass die Bildung der fünffach koordinierten Spezies auf diesem Weg noch deutlich länger dauern sollte.

#### 4.4 Zusammenfassende Betrachtungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die *in situ* Bildung von  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexen  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  ausgehend von  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Diolefinkomplexen  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  durch zweifachen Ligandenaustausch quantitativ mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Außerdem wurde die Bildung des ungewöhnlichen monomeren, fünffach koordinierten Komplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$  quantitativ untersucht und in die Bildungssequenz der  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexe eingeordnet.

Es wurde zunächst das Gleichgewicht zwischen den  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexen  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  und den  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Diolefinkomplexen  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  auf der einen Seite und dem Intermediat  $[\text{Rh}_2(\text{PP})(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  auf der anderen Seite quantifiziert. Anschließend wurden geeignete Bedingungen für die Versuche zur Ermittlung der beiden Geschwindigkeitskonstanten der irreversiblen Folgereaktion 2. Ordnung abgeleitet und entsprechende Experimente durchgeführt. Es zeigte sich, dass der Austausch des zweiten Diolefinliganden deutlich langsamer abläuft als der des ersten und auch deutlich länger dauert als allgemein angenommen und in der Literatur diskutiert wird. Der gewünschte Präkatalysator wird in den untersuchten Fällen keinesfalls direkt nach Zusammengeben der einzelnen Komponenten vollständig gebildet, um dann für die eigentliche Katalyse zur Verfügung zu stehen.

Die Bildung des monomeren, fünffach koordinierten Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  konnte in die Bildungssequenz der  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexe eingeordnet werden. Es wurde die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung dieser Spezies aus dem Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in Abhängigkeit von THF/COD-Lösungsmittelgemischen bestimmt. Dabei konnte erstmals gezeigt werden, dass diese Reaktion durch ihr Produkt, den Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ , autokatalytisch beschleunigt wird. Entsprechende Gleichungen für die Auswertung der experimentellen Daten konnten abgeleitet werden. Außerdem wurde gezeigt, dass die Bildung des monomeren, fünffach koordinierten Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  durch Umsetzung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  mit dem Liganden DPPP im Verhältnis 1:2 bereits augenblicklich abgeschlossen ist. Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass der fünffach koordinierte Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  *parallel* zur Ligandenaustauschreaktion *direkt* aus dem Ausgangskomplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  gebildet wird und ein Zwischenprodukt auf dem Weg zum Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  darstellt.





## 5 Quantitative Untersuchungen der vorgelagerten Gleichgewichte bei der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine mit kationischen Rhodiumkomplexen

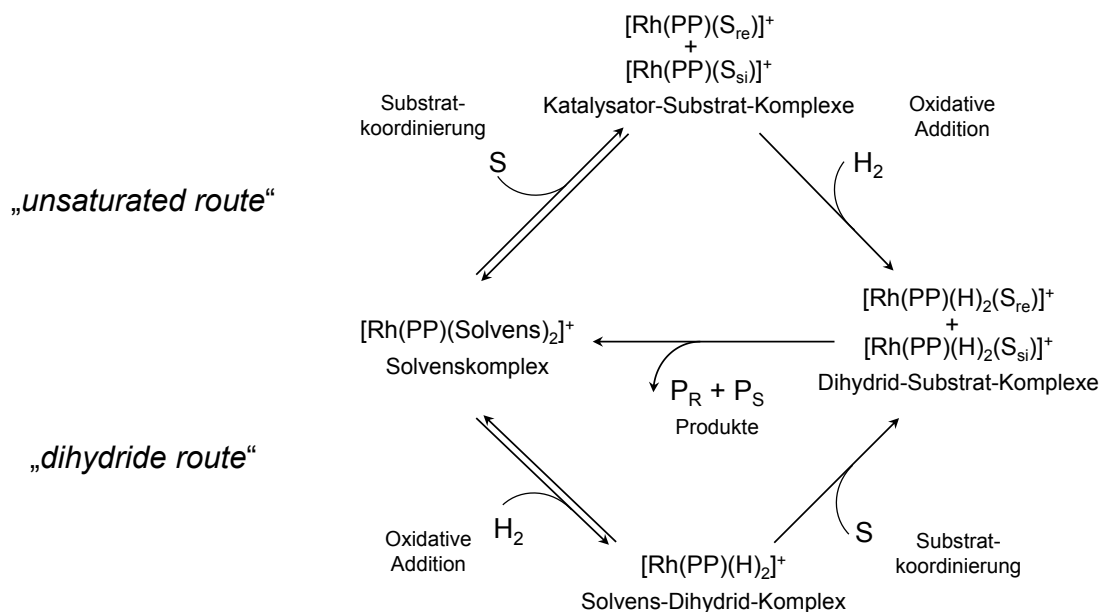
### 5.1 Einführung

#### 5.1.1 Allgemeine Einführung und Zielstellung

Selektivität ist definiert als Auswahlphänomen, bei dem ein Reaktionsprodukt in Gegenwart anderer möglicher Produkte bevorzugt gebildet wird. Charakteristisch für diesen Prozess ist eine sich in mindestens zwei Reaktionskanäle teilende Abfolge.

Einer der am besten verstandenen und bedeutendsten homogen-katalysierten Selektionsprozesse ist die asymmetrische Hydrierung prochiraler Olefine mit kationischen Rhodium(I)-Bisphosphankomplexen. Als erster Rhodiumkomplex mit Phosphanliganden wurde 1965 der von *Wilkinson* eingeführte Komplex  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  in der Hydrierung von Alkenen eingesetzt.<sup>[86]</sup> Durch Dissoziation eines Triphenylphosphin-Liganden und die oxidative Addition von Wasserstoff wird zunächst eine Dihydrid-Spezies gebildet. Anschließend koordiniert das eingesetzte Alken und insertiert in die Rh-H-Bindung. In der folgenden reduktiven C-H-Eliminierung wird das Produkt, das Alkan, abgespalten und der Ausgangskomplex zurückgebildet. Die erste Rhodiumkomplex-katalysierte *enantioselektive* Hydrierung mit chiralen Bisphosphanliganden wurde 1968 unabhängig voneinander von den Gruppen um *Knowles*<sup>[87]</sup> und *Horner*<sup>[88]</sup> beschrieben. Mit dem DIOP-Liganden führten *Kagan et al.*<sup>[89]</sup> dann 1971 den ersten chelatisierenden Bisphosphanliganden ein und waren somit Wegbereiter für die Entwicklung chelatisierender chiraler Liganden und hoher Enantioselektivitäten.

Intensive Untersuchungen zum Mechanismus der enantioselektiven Hydrierung mit Rhodiumkomplexen wurden besonders durch die Arbeitsgruppen von *Halpern* und *Brown* durchgeführt. *Halpern et al.* beschrieben 1977 erstmalig einen Mechanismus für die asymmetrische Hydrierung mit Rhodium-Bisphosphankomplexen,<sup>[6]</sup> der sich deutlich von der Hydrierung mit dem klassischen *Wilkinson*-Katalysator unterscheidet. Als Erstes erfolgt die Koordination des Substrates unter Bildung der Katalysator-Substrat-Komplexe und dann erst die oxidative Addition von Wasserstoff. Dieser Mechanismus ist als „*unsaturated route*“<sup>[40,90,91]</sup> in die Literatur eingegangen. Alternativ wird bis heute ein Mechanismus in Anlehnung an die Reaktionssequenz des *Wilkinson*-Katalysators diskutiert. In der „*dihydride route*“<sup>[92]</sup> wird zunächst durch Reaktion des Solvenskomplexes mit Wasserstoff eine Solvens-Dihydrid-Spezies gebildet, an die dann das Substrat koordiniert und sich zwei stereoisomere Rhodium-Dihydrid-Substratkomplexe bilden. Der Unterschied zwischen beiden Routen besteht also in der Reihenfolge, in der das Substrat und der Wasserstoff koordinieren. Schema 5.1 zeigt eine vereinfachte Darstellung der diskutierten Routen. Für beide Alternativen gibt es umfangreiche Belege. Bei der „*dihydride route*“ sind dies besonders durch Tieftemperatur-NMR-Experimente nachgewiesene Solvens-Dihydrid-Komplexe. Allerdings konnten diese Komplexe durch *Gridnev et al.* bisher lediglich bei tiefen Temperaturen identifiziert werden.<sup>[31,32,92b,c]</sup> Bei Raumtemperatur, bei der jedoch die Hydrierungen durchgeführt werden, sind diese Komplexe praktisch instabil.



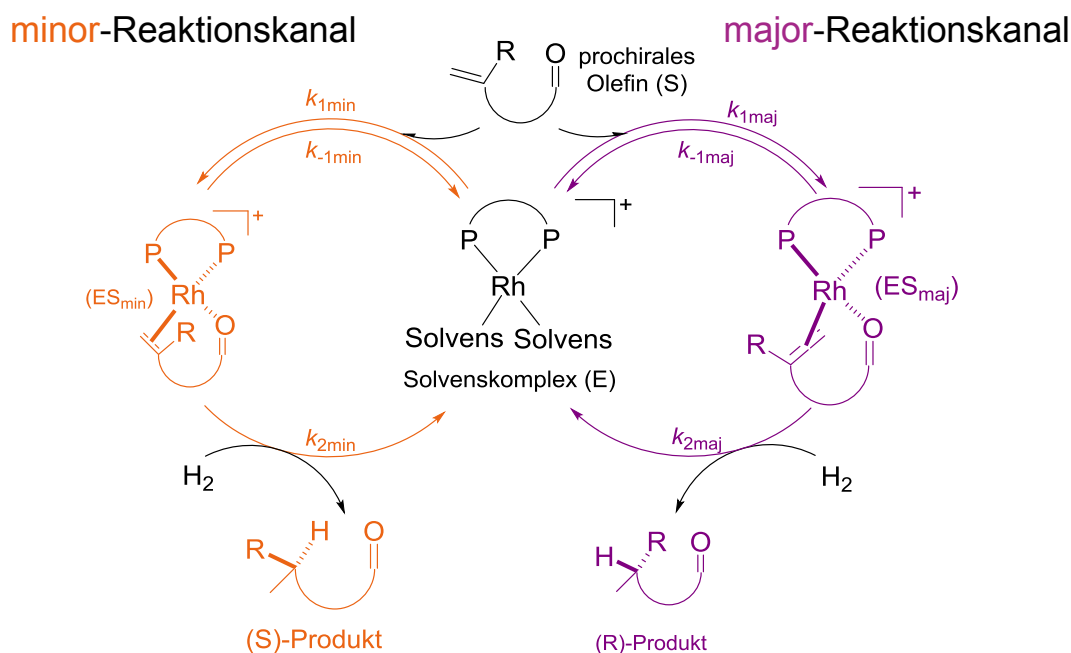
Schema 5.1: Vereinfachte Darstellung der „unsaturated route“ und der „dihydride route“ als diskutierte Reaktionsfolgen in der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine mit kationischen Rhodium(I)-Komplexen.

Für die „unsaturated route“ gibt es dagegen sehr viel mehr kinetische als auch NMR-spektroskopische Untersuchungen und Belege, wie beispielsweise in Form von Strukturen der Katalysator-Substrat-Komplexe.<sup>[93,9,39,90d,e,94]</sup> Außerdem sind auf Basis der zugrundeliegenden *Michaelis-Menten-Kinetik* neben den Reaktionen 1. Ordnung auch Reaktionen 0. Ordnung mit der „unsaturated route“ beschreibbar und die Enantioselektivität ist druckabhängig, wohingegen die „dihydrid route“ nur für einfache Reaktionssequenzen 1. Ordnung gilt.<sup>[95]</sup> Und andererseits können die Katalysator-Substrat-Komplexe der „unsaturated route“ bei Raumtemperatur untersucht werden, während die Hydride der „dihydrid route“ vielfach nur bei tiefen Temperaturen vorliegen. Deshalb wird in den folgenden Betrachtungen genauer auf den Mechanismus der „unsaturated route“ eingegangen. Schema 5.2 zeigt beispielhaft die asymmetrische Hydrierung prochiraler Olefine mit kationischen Rhodium(I)-Komplexen nach der „unsaturated route“.<sup>[40,90,91]</sup>

Die aktive Spezies, unabhängig vom Mechanismus immer der Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]^+$ , reagiert mit dem prochiralen Olefin in zwei vorgelagerten Gleichgewichten zu den beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexen ( $\text{ES}_{\text{min}}$  und  $\text{ES}_{\text{maj}}$ ).<sup>[x1]</sup> Die anschließende Folge von Elementarschritten - oxidative Addition von Wasserstoff (unter Normaldruck in der Regel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt), Insertion, reduktive Eliminierung - führt zu den enantiomeren Produkten. Nach epochalen Ergebnissen der Arbeitsgruppen um *Halpern*<sup>[40,93]</sup> und *Brown*<sup>[90c,k,l,96]</sup> führt das im Überschuss vorliegende Intermediat aufgrund seiner größeren Reaktivität zum Hauptprodukt. Prinzipiell ist neben dem intermolekularen Gleichgewicht zwischen den Katalysator-Substrat-Komplexen auf der einen Seite und dem Solvenskomplex und dem Substrat auf der anderen Seite auch ein intramolekularer Austauschprozess zwischen den beiden Katalysator-Substrat-

[x1] In dieser Dissertation werden nur  $\text{C}_2$ -symmetrische Chelatliganden betrachtet. Es entstehen zwei diastereomere Katalysator-Substrat-Komplexe. Mit  $\text{C}_1$ -symmetrische Chelatliganden würden vier stereoisomere Katalysator-Substrat-Komplexe entstehen.

Komplexen möglich. Dies konnte für einige Reaktionssysteme gezeigt werden.<sup>[97]</sup> Jedoch schrieben *Halpern et al.* in Referenz [40], dass der Anteil des intramolekularen Austausches im Vergleich zur intermolekularen Umwandlung im Fall des Bisphosphanliganden DIPAMP sehr klein ist. In den Untersuchungen dieser Arbeit wird dieses intramolekulare Gleichgewicht daher nicht berücksichtigt, auch um das zu betrachtende Reaktionsmodell nicht unnötig zu verkomplizieren.



Schema 5.2: Die asymmetrische Hydrierung prochiraler Olefine mit kationischen Rhodium(I)-Komplexen nach *Halpern* und *Landis* als Beispiel für einen Selektionsprozess.<sup>[40,90,91]</sup>

Das Prinzip, dass das im Unterschuss vorliegende Intermediat zum Hauptprodukt führt, ist als *Major-Minor-Konzept* in die Literatur eingegangen.<sup>[40,90e-1,93,96]</sup> Dabei wird die Enantioselektivität durch zwei wesentliche Faktoren bestimmt, das Konzentrationsverhältnis sowie das Reaktivitätsverhältnis der entsprechenden Intermediate. Nach *Halpern et al.* ist die oxidative Addition von Wasserstoff, also das Reaktivitätsverhältnis, die wesentliche Quelle der Selektivität.<sup>[40,93c]</sup> Dies stimmt allerdings nicht uneingeschränkt. *Heller et al.* konnten zeigen, dass auch dem Verhältnis der Intermediatkonzentrationen eine zentrale Stellung zukommt.<sup>[91]</sup> Darüber hinaus ist das Intermediatverhältnis wichtig zur Erklärung der Druckabhängigkeit der Enantioselektivität und der nichtlinearen Abhängigkeit logarithmischer Produktverhältnisse als Funktion der reziproken Temperatur.<sup>[98]</sup> Außerdem kann aus dem Verhältnis der Intermediatkonzentrationen unter Reaktionsbedingungen und dem Produktverhältnis das experimentell schwer zugängliche Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der oxidativen Addition des Wasserstoffs nach Gleichung (5.1) bestimmt werden, deren Herleitung sich beispielsweise in Referenz [99] findet.

$$\frac{[S]}{[R]} = \frac{[ES_{min}] \cdot k_{2min}}{[ES_{maj}] \cdot k_{2maj}} \quad (5.1)$$

Das Major-Minor-Prinzip lässt sich durch folgende drei Ungleichungen (5.2) eindeutig charakterisieren, wie die Arbeitsgruppe um *Heller* in Referenz [91] zeigen konnte.

$$[ES_{maj}] > [ES_{min}] \quad k_{2maj} < k_{2min} \quad (k_{2min} / k_{2maj}) > [ES_{maj}] / [ES_{min}] \quad (5.2)$$

*Heller et al.* beschrieben auch, dass es entscheidend ist, dass das Konzentrationsverhältnis der Intermediate unter Reaktionsbedingungen bestimmt wird, weil sich das thermodynamisch determinierte Intermediatverhältnis unter bestimmten Reaktionsbedingungen vollständig umkehren kann.<sup>[5i,100]</sup> Als Modellreaktion diente dabei die Hydrierung von COD/NBD-Gemischen. Experimentell konnte sowohl über UV/Vis- als auch über <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass unter thermodynamischen Bedingungen die NBD-Komplexe und unter Hydrierbedingungen die COD-Komplexe dominant vorliegen. Es findet unter Reaktionsbedingungen also eine Umkehr der thermodynamisch determinierten Intermediatverhältnisse statt! Durch Bestimmung der relevanten Geschwindigkeitskonstanten wurde diese ungewöhnliche These bestätigt. Diese wurden für verschiedene Systeme wie beispielsweise die Liganden DIOP, DPPB und Ph-β-glup-OH ermittelt.<sup>[100]</sup>

Diese beobachtete Umkehr der thermodynamisch determinierten Intermediatverhältnisse unter Reaktionsbedingungen sollte nun auch für die asymmetrische Hydrierung prochiraler Olefine untersucht werden, da sie wesentlich zum Verständnis des Phänomens Selektivität beitragen würde. Bei allen mechanistischen Diskussionen in der Literatur wird diese Rolle der Intermediatverhältnisse bisher nicht berücksichtigt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es daher zunächst, eine allgemeingültige Methodik zu entwickeln, die relevanten Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{1min}$ ,  $k_{-1min}$ ,  $k_{1maj}$ ,  $k_{-1maj}$ , Schema 5.2) der vorgelagerten Gleichgewichte bei der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine mit kationischen Rhodium(I)-Komplexen zu bestimmen.<sup>[xli]</sup>

Neben vielen qualitativen Untersuchungen auf diesem Gebiet gibt es nur eine einzige Publikation, die sich umfassend mit der Quantifizierung der Geschwindigkeitskonstanten auseinandersetzt und dass obwohl die asymmetrische Hydrierung mit Rhodium-Bisphosphankomplexen seit über 45 Jahren untersucht und sogar technisch angewendet wird. Im Jahr 1987 veröffentlichten *Halpern* und *Landis* eine fundamentale Arbeit, in der sie für die asymmetrische Hydrierung von (Z)-2-N-Acetylaminozimtsäuremethylester (AMe) mit dem Solvenskomplex  $[Rh(DIPAMP)(MeOH)_2]BF_4$  alle sechs relevanten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt haben.<sup>[40]</sup> Allerdings gelang die Bestimmung nur mit sehr großem Aufwand und unter bestimmten Voraussetzungen. Am Beispiel dieses Reaktionssystems sollte nun eine allgemeingültige, auf weitere Systeme übertragbare Methode erarbeitet werden. Damit sollte eine Grundlage geschaffen werden, um die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine weiterer Reaktionssysteme mit C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden, die die bei *Halpern et al.* notwendigen Voraussetzungen nicht erfüllen müssen, bestimmen zu können. Durch Ermittlung der damit zugänglichen Geschwindigkeitskonstanten kann dann auch für die Hydrierung prochiraler Olefine überprüft werden, ob in einzelnen Fällen ebenfalls eine Umkehr thermodynamisch

---

[xli] Bestandteil dieser Arbeit soll nur die Bestimmung der vier Geschwindigkeitskonstanten der vorgelagerten Gleichgewichte  $k_{1min}$ ,  $k_{-1min}$ ,  $k_{1maj}$  und  $k_{-1maj}$  sein. Die Geschwindigkeitskonstanten der oxidativen Addition  $k_{2min}$  und  $k_{2maj}$  sind bei Kenntnis der Selektivität unter Reaktionsbedingungen aus der Sättigungskinetik einfach bestimmbar.

determinierter Intermediatverhältnisse unter Reaktionsbedingungen experimentell zu beobachten ist.

In 5.1.2 wird daher zunächst das Reaktionssystem aus Referenz [40] vorgestellt. Es wird dargestellt, wie die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten ermittelt wurden und es werden die vereinfachenden Annahmen und Grenzen der verwendeten Methode aufgezeigt und diskutiert.

### 5.1.2 Vorstellung des literaturbekannten Modells zur kinetischen Analyse der asymmetrischen Hydrierung

In der bisher aus kinetischer Sicht umfangreichsten Arbeit zur asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine untersuchten *Halpern* und *Landis* die Kinetik, den Mechanismus und die Enantioselektivität für die Hydrierung des Substrates AMe mit dem Katalysator  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ .<sup>[40]</sup> Eine herausragende Leistung dieser Arbeit ist die Bestimmung aller sechs relevanten Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{1\text{min}}$ ,  $k_{-1\text{min}}$ ,  $k_{1\text{maj}}$ ,  $k_{-1\text{maj}}$ ,  $k_{2\text{min}}$ ,  $k_{2\text{maj}}$  entsprechend Schema 5.2).

Wie bereits erwähnt, ist die Lösung an bestimmte Randbedingungen geknüpft und daher nur auf Beispiele, die dieselben Randbedingungen erfüllen, anwendbar. Zudem wird unter isobaren Bedingungen gearbeitet. Die drei wesentlichen Voraussetzungen, auf denen die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten in der Arbeit von *Halpern* und *Landis* basiert, sind:

- (1) *Die beiden Katalysator-Substrat-Komplexe ( $ES_{\text{min}}$  und  $ES_{\text{maj}}$ ) als Intermediate zeichnen sich durch eine sehr große Stabilität aus.*

Die vorgelagerten Gleichgewichte müssen praktisch vollständig auf der Seite der Katalysator-Substrat-Komplexe liegen ( $[\text{Rh}]_0 = [\text{ES}_{\text{min}}] + [\text{ES}_{\text{maj}}]$ ), sodass während der einzelnen Untersuchungen praktisch kein Solvenskomplex detektiert und damit in den einzelnen Betrachtungen die Konzentration des Solvenskomplexes vereinfacht etwa null gesetzt werden kann. Dies entspricht dem Bereich der Sättigungskinetik der zugrunde liegenden *Michaelis-Menten-Kinetik*.

- (2) *Es ist ein günstiges Verhältnis der Katalysator-Substrat-Komplexe notwendig.*

Damit ist gemeint, dass einer der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe in deutlichem Überschuss ( $> 90\%$  bezüglich  $[\text{Rh}]_{\text{tot}}$ ) vorliegen muss. Ist diese Bedingung erfüllt, ist das Ergebnis von Bruttomessungen vereinfachend auf den Beitrag des im Überschuss vorliegenden Katalysator-Substrat-Komplexes zu reduzieren.

- (3) *Die Selektivität muss  $H_2$ -druckabhängig sein.*

Eine weitere Notwendigkeit in der kinetischen Analyse in Referenz [40] ist, dass die Produktbildungsgeschwindigkeit für das nach dem Major-Minor-Konzept aus dem Minor-Reaktionskanal stammende Hauptprodukt  $H_2$ -druckabhängig ist. Nur so ist die daraus resultierende Linearisierung bei der notwendigen Auftragung  $[\text{Rh}]_{\text{tot}} / (d[S - \text{product}] / dt)$  gegen  $1/[H_2]$  möglich.

Die sechs, das gesamte Reaktionssystem beschreibenden, Geschwindigkeitskonstanten wurden aus fünf separaten Experimenten bestimmt. Diese werden im Folgenden kurz diskutiert, wobei ebenso die dazugehörigen Gleichungen mit den entsprechenden Ergebniswerten vorgestellt werden.

(1) *Bestimmung der Diastereomeren-Stabilitätskonstante  $K_{dia}$*

Über  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie wurde das Verhältnis der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe bei verschiedenen Temperaturen (8,8 °C bis 47,6 °C) ermittelt. Dieses Verhältnis entspricht dem Verhältnis der thermodynamischen Stabilitätskonstanten beider Katalysator-Substrat-Komplexe bzw. dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der vorgelagerten Gleichgewichte.

$$K_{dia} = \frac{[ES_{maj}]}{[ES_{min}]} = \frac{k_{1maj}}{k_{-1maj}} \cdot \frac{k_{-1min}}{k_{1min}} = 10,7 \quad (5.3)$$

(2) *Messung der Summe der Bildungsgeschwindigkeiten der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe  $k_{assoc}$*

Die Umsetzung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit einem großen Überschuss an AMe wurde wegen der schnellen Reaktion mittels stopped-flow UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Durch Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten gegen die eingesetzte AMe-Konzentration konnte die Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktionen im vorgelagerten Gleichgewicht aus dem Anstieg bestimmt werden.

$$k_{assoc} = k_{1maj} + k_{1min} = 15900 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (5.4)$$

(3) *Ermittlung der Dissoziationskonstante für den Major-Substratkomplex  $k_{-1maj}$  durch Zugabe eines starken Komplexbildners zum thermodynamisch eingestellten Gleichgewichtsverhältnis der Katalysator-Substrat-Komplexe*

Eine equilibrierte Reaktionslösung der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe wurde mit einem Überschuss eines guten Komplexbildners (Toluol bzw. *p*-Xylol) umgesetzt und die Substitutionsreaktion mittels stopped-flow UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Dabei wurde vereinfachend die Bruttoreaktion ausschließlich der Umsetzung des Majorkomplexes zugeschrieben und auf diese Weise  $k_{-1maj}$  erhalten.

$$k_{-1maj} = 0,15 \text{ s}^{-1} \quad (5.5)$$

(4) *Messung der produktproportionalen Wasserstoffaufnahme-geschwindigkeit der katalytischen Hydrierung*

Es wurde die Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung des Majorkomplexes  $k_{2maj}$  durch Verfolgung der Wasserstoffaufnahme bestimmt. Als Randbedingung wurde von Halpern die Bilanz  $[\text{Rh}]_{tot} = [\text{E}] + [\text{ES}_{maj}] + [\text{ES}_{min}]$  auf  $[\text{Rh}]_{tot} \cong [\text{ES}_{maj}]$  reduziert.<sup>[xlii]</sup>

$$k_{2maj} = 1,1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (5.6)$$

---

<sup>[xlii]</sup> Nach Halpern erfolgt für dieses Beispiel durch steigenden  $\text{H}_2$ -Druck zuerst die Störung des vorgelagerten Gleichgewichtes des Minor-Komplexes. Das hat zur Konsequenz, dass die Konzentration des Minor-Komplexes abnimmt. Halpern schreibt in Referenz [40] dazu: „Under these conditions, the major diastereomer will be still the predominant catalyst species.“ In Übereinstimmung mit Abbildung 1d) in Referenz [91] ist dies noch richtig. Die daraus geschlussfolgerte Gleichung (23) in der Originalarbeit ist jedoch falsch. Nicht die Gesamt-Rhodiumkonzentration, sondern die Konzentration des Major-Komplexes müsste eingesetzt werden. Allerdings sollten sich im Bereich der Sättigungskinetik die Geschwindigkeitskonstanten der oxidativen Addition  $k_{2min}$  und  $k_{2maj}$  aus dem Enantiomeren-Verhältnis bei Kenntnis der unter Reaktionsbedingungen vorliegenden Konzentrationen des Minor- und des Major-Komplexes bestimmen lassen, z. B. durch die in Referenz [11] beschriebene HP-NMR-Technik. Darauf wird jedoch in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

(5) *Messung der  $H_2$ -druckabhängigen Produktbildungsgeschwindigkeit für das aus dem Minor-Reaktionskanal stammende Hauptprodukt*

Es wurde die Wasserstoffaufnahme registriert und die Produktbildungsgeschwindigkeit für das aus dem Minor-Reaktionskanal stammende Hauptprodukt gegen die reziproke Wasserstoffkonzentration aufgetragen. Dafür war es allerdings notwendig, dass die Selektivität  $H_2$ -druckabhängig ist. Nur so war die Linearisierung  $[Rh]_{tot} / (d[S - product] / dt)$  gegen  $1/[H_2]$  möglich. Auf diese Weise wurde aus dem Achsenabschnitt  $K_{1maj} / k_{1min}$  und aus dem Anstieg  $k_{-1min} / k_{2min}$  erhalten.

$$\frac{K_{1maj}}{k_{1min}} = 3,4 \text{ s} \quad \frac{k_{-1min}}{k_{2min}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1} \quad (5.7)$$

Aus diesen fünf Versuchen konnten dann die sechs individuellen Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Die folgende Übersicht zeigt, wie dabei die sechs gesuchten Geschwindigkeitskonstanten durch Einsetzen aus den sechs individuellen Bestimmungsgleichungen in Referenz [40] bei 25,0 °C in MeOH erhalten wurden.

$$\begin{aligned} k_{-1maj} : & \quad 0,15 \text{ s}^{-1} \\ k_{2maj} : & \quad 1,1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ k_{1min} : & \quad k_{1min} = \frac{k_{1maj}}{k_{-1maj} \cdot 3,4} \quad k_{1maj} = 15900 - k_{1min} \quad 10530 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ k_{1maj} : & \quad k_{1maj} = 15900 - k_{1min} \quad 5370 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ k_{-1min} : & \quad k_{-1min} = \frac{K_{dia} \cdot k_{-1maj} \cdot k_{1min}}{k_{1maj}} \quad 3,2 \text{ s}^{-1} \\ k_{2min} : & \quad k_{2min} = \frac{k_{-1min}}{5 \cdot 10^{-3}} \quad 630 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Die Bruttostabilitätskonstante  $K_{tot}$  als Summe der individuellen Stabilitätskonstanten wurde dabei nicht in die Berechnung der individuellen Geschwindigkeitskonstanten einbezogen. Die Autoren begründeten dies damit, dass sie den am wenigsten exakten Parameter darstellt. Die Bruttostabilitätskonstante wurde durch UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Titration (analog zu den Aromatenkomplex-Titrations in Kapitel 2.3.2) einer methanolischen AMe-Lösung zum Solvenskomplex  $[Rh(DIPAMP)(MeOH)_2]BF_4$  bestimmt und ist definiert durch:

$$K_{tot} = K_{1maj} + K_{1min} = \frac{k_{1maj}}{k_{-1maj}} + \frac{k_{1min}}{k_{-1min}} \quad (5.8)$$

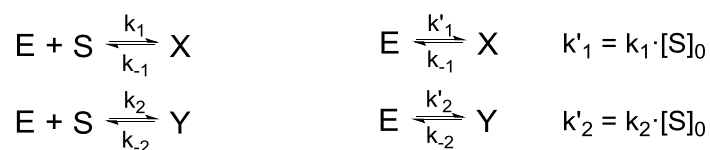
Der für die Bruttostabilitätskonstante erhaltene Wert  $K_{tot} = 37000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  kann gut zur Validierung der bestimmten individuellen Geschwindigkeitskonstanten herangezogen werden. Werden die von *Halpern* und *Landis* ermittelten Geschwindigkeitskonstanten in Gleichung (5.8) eingesetzt, ergibt sich ein Wert von  $38646 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ , der gut mit dem experimentell ermittelten Wert übereinstimmt.

Nachdem nun in diesem Kapitel vorgestellt wurde, wie es *Halpern* und *Landis* gelang die sechs Geschwindigkeitskonstanten der asymmetrischen Hydrierung des Substrates AMe mit dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  unter bestimmten Randbedingungen zu bestimmen, werden in den folgenden Kapiteln die Lösungsansätze und Ergebnisse des allgemeingültigeren Ansatzes dieser Arbeit dargestellt. Aufgrund der einfachen Zugänglichkeit der jeweiligen  $k_{2i}$ -Werte aus der Sättigungskinetik und dem Enantiomerenverhältnis konzentrieren sich die folgenden Betrachtungen auf die Bestimmung der vier Geschwindigkeitskonstanten der vorgelagerten Gleichgewichte. Dabei wird besonderer Wert darauf gelegt, eine allgemeingültige Lösung, die ohne die bisher notwendigen Randbedingungen auskommt, zu erarbeiten. Neben der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie soll vor allem die UV/Vis-Spektroskopie zur Bestimmung der vier gesuchten Geschwindigkeitskonstanten eingesetzt werden. Sie ist einerseits sehr genau und damit gut für quantitative Bestimmungen geeignet und andererseits erlaubt sie ein Arbeiten unter anaeroben Bedingungen.<sup>[26]</sup>

## 5.2 Geschlossener Lösungsansatz zur Bestimmung der gesuchten Geschwindigkeitskonstanten

Am erstrebenswertesten wäre eine in sich geschlossene analytische Lösung, bei der mit einer einzelnen Messung alle vier gesuchten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden können. Eine solche Lösung scheint mittels UV/Vis-Spektroskopie als alleinige Methode schwer realisierbar zu sein, da mit der Extinktion nur ein einziges Messsignal für alle vier an der Reaktion beteiligten Spezies registriert wird. Dies erschwert im Vergleich zu Konzentrationsmessungen, bei der für jede einzelne Spezies die Konzentrationen bekannt sind, die Auswertung. Darüber hinaus stellen die relevanten drei unbekannten Extinktionskoeffizienten ein weiteres Problem dar. Und wenn, wie im dargestellten Beispiel der Hydrierung des Substrates AMe mit dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ , die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktionen um mehrere Zehnerpotenzen größer sind als die der Rückreaktionen sollte dies auch noch zusätzlich zu Komplikationen bei der Bestimmung der kleinen Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen führen.

Dennoch wurde zunächst versucht, eine allgemeingültige analytische Lösung herzuleiten. Schema 5.3 (links) zeigt die entsprechende Reaktionssequenz mit den in der Ableitung und im Folgenden verwendeten Indizes. Dabei wurde für die Ableitung davon ausgegangen, dass ein deutlicher Substratüberschuss  $[S]$  verwendet wird und somit die Hinreaktionen des Gleichgewichtes beide auf eine Reaktion pseudo-1. Ordnung reduziert werden können. In Schema 5.3 rechts dargestellt ist das unter dieser Annahme vereinfachte Reaktionssystem.



Schema 5.3: Schematische Darstellung der Reaktionssequenz der vorgelagerten Gleichgewichte aus Schema 5.2 mit den in dieser Arbeit verwendeten Indizes (links) und die durch Substratüberschuss (Pseudobedingungen) jeweils von der Reaktionsordnung 2 auf 1 reduzierte Reaktionssequenz (rechts).



Neben der Reduzierung der Reaktionsordnung durch den Substratüberschuss hat dies den Vorteil, dass durch denselben die Gleichgewichte auf die Seite der Katalysator-Substrat-Komplexe verschoben werden. In Referenz [40] existierte die Randbedingung, dass die Stabilität der Katalysator-Substrat-Komplexe sehr groß sein muss, damit das Gleichgewicht auf deren Seite liegt. Durch die großen Substratüberschüsse, die verwendet werden sollen, muss diese Randbedingung nun nicht mehr zwangsläufig erfüllt sein. Die großen Substratkonzentrationen reduzieren das System „automatisch“.

Als analytische Lösung wurde die folgende Gleichung (5.9) abgeleitet, wobei sich die ausführliche Herleitung im Anhang (Kapitel 7.5.2.1) der vorliegenden Dissertation befindet.

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + (\varepsilon_{\lambda,X} - \varepsilon_{\lambda,E}) \cdot y_1 + (\varepsilon_{\lambda,Y} - \varepsilon_{\lambda,E}) \cdot y_2 \quad (5.9)$$

mit

$$y_1 = \frac{[E]_0 \left( e^{-\frac{1}{2}(DIS+k'_1+k'_2+k_{-1}+k_{-2})t} \cdot k'_1 \cdot \left( \begin{aligned} & \left( (-1 + e^{DIS \cdot t}) \cdot k'_2 \cdot (2k_{-1} - k_{-2}) - k_{-2} \cdot \right. \right. \\ & \left. \left. \begin{aligned} & DIS + DIS \cdot e^{DIS \cdot t} - 2DIS \cdot \\ & e^{\frac{1}{2}(DIS+k'_1+k'_2+k_{-1}+k_{-2})t} + k'_1 \cdot e^{DIS \cdot t} \cdot k'_1 \\ & + k_{-1} - e^{DIS \cdot t} \cdot k_{-1} - k_{-2} + e^{DIS \cdot t} \cdot k_{-2} \end{aligned} \right) \right) \right)}{2 \cdot (k'_2 \cdot k_{-1} + (k'_1 + k_{-1}) \cdot k_{-2}) \cdot DIS} \right) \\ y_2 = \frac{-[E]_0 \left( e^{-\frac{1}{2}(DIS+k'_1+k'_2+k_{-1}+k_{-2})t} \cdot k'_2 \cdot \left( \begin{aligned} & \left( (-1 + e^{DIS \cdot t}) \cdot k'_1 \cdot (k_{-1} - 2k_{-2}) + k_{-1} \cdot \right. \right. \\ & \left. \left. \begin{aligned} & DIS + DIS \cdot e^{DIS \cdot t} - 2DIS \cdot \\ & e^{\frac{1}{2}(DIS+k'_1+k'_2+k_{-1}+k_{-2})t} + k'_2 \cdot e^{DIS \cdot t} \cdot k'_2 \\ & + (-1 + e^{DIS \cdot t}) \cdot k_{-1} + k_{-2} - e^{DIS \cdot t} \cdot k_{-2} \end{aligned} \right) \right) \right)}{2 \cdot (k'_2 \cdot k_{-1} + (k'_1 + k_{-1}) \cdot k_{-2}) \cdot DIS} \right)$$

$$DIS = \sqrt{(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2})^2 - 4(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2})}$$

Das Einsetzen von simulierten Daten<sup>[xliii]</sup> bestätigte die Richtigkeit der Gleichung. Dennoch konnten mit dieser Gleichung in keinem Fall aus experimentellen Messwerten die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten und Extinktionskoeffizienten ermittelt werden. Die Gleichung ist zu komplex, als das aus nur einem Messwert, der Extinktion als Funktion der Zeit, die vier Geschwindigkeitskonstanten und die drei Extinktionskoeffizienten separat bestimmt werden können. Neben dem Problem der Startwerte für die nichtlineare Ausgleichsrechnung kommt der eingangs beschriebene Aspekt, dass sich die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zu sehr in ihrer Größenordnung ( $10^4$ ) unterscheiden, zusätzlich erschwerend hinzu.

<sup>[xliii]</sup> Es wurden für die Simulationen die von Halpern und Landis in Referenz [40] publizierten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten und Ausgangskonzentrationen genutzt.

Für diese Problemstellung musste nun eine alternative Lösung gefunden werden, welche in Kapitel 5.3 vorgestellt und eingehend diskutiert wird.

## 5.3 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten aller beteiligten Spezies zur Auswertung über Konzentrations-Zeit-Daten

### 5.3.1 Einführende Betrachtungen

Nachdem die vier gesuchten Geschwindigkeitskonstanten nicht aus den gemessenen Extinktions-Zeit-Daten mit der geschlossenen analytischen Lösung bestimmt werden konnten, wurden hierfür Alternativen gesucht.

Da die Ermittlung von sieben verschiedenen Variablen (vier Geschwindigkeitskonstanten und drei Extinktionskoeffizienten) aus nur einer Messgröße (der Extinktion) das zentrale Problem darstellt, sollten nun zunächst die Extinktionskoeffizienten der beteiligten Spezies (Solvenskomplex und die beiden Katalysator-Substrat-Komplexe) einzeln bestimmt werden. Bei Kenntnis der Extinktionskoeffizienten kann dann auch die Extinktionsmatrix in die einzelnen Konzentrations-Zeit-Vektoren ( $d[E]/dt$ ,  $d[S]/dt$ ,  $d[X]/dt$ ,  $d[Y]/dt$ ) zerlegt werden und die vier gesuchten Geschwindigkeitskonstanten separat aus der jeweiligen Konzentrations-Zeit-Abhängigkeit der einzelnen Spezies ermittelt werden. Dieses Kapitel beschäftigt sich daher mit der Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der einzelnen an der Gleichgewichtseinstellung beteiligten Spezies.

### 5.3.2 Extinktionskoeffizienten des prochiralen Olefines und des Solvenskomplexes

Das Substrat (S) zeigt im Messbereich keine Absorption. Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_S$  hat damit im gesamten Wellenlängenbereich den Wert null. Der Extinktionskoeffizient des Solvenskomplexes (E) wird durch Spektrenregistrierung des reinen Solvenskomplexes und anschließende Division der gemessenen Extinktion durch Konzentration und Schichtdicke bestimmt. Die Genauigkeit der Messdaten wird dabei erhöht, indem nicht eine einzelne Messung durchgeführt wird, sondern eine Verdünnungsreihe mit einer Vielzahl an Konzentrationen aufgestellt wird. Wird dann die gemessene Extinktion gegen die jeweilige Konzentration aufgetragen, kann der Extinktionskoeffizient aus dem Anstieg bestimmt und zugleich die Gültigkeit des *Lambert-Beerschen* Gesetzes geprüft werden.<sup>[25b]</sup> Beim linearen Ausgleich sollte eine Ursprungsgerade erhalten werden. Abbildung 5.1 links zeigt die durch Verdünnung mit MeOH registrierten Spektren des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ . In Abbildung 5.1 rechts ist das resultierende Reinspektrum dargestellt und Abbildung A 41 zeigt die Ursprungsgerade bei der Auftragung der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration für ausgewählte Wellenlängen.

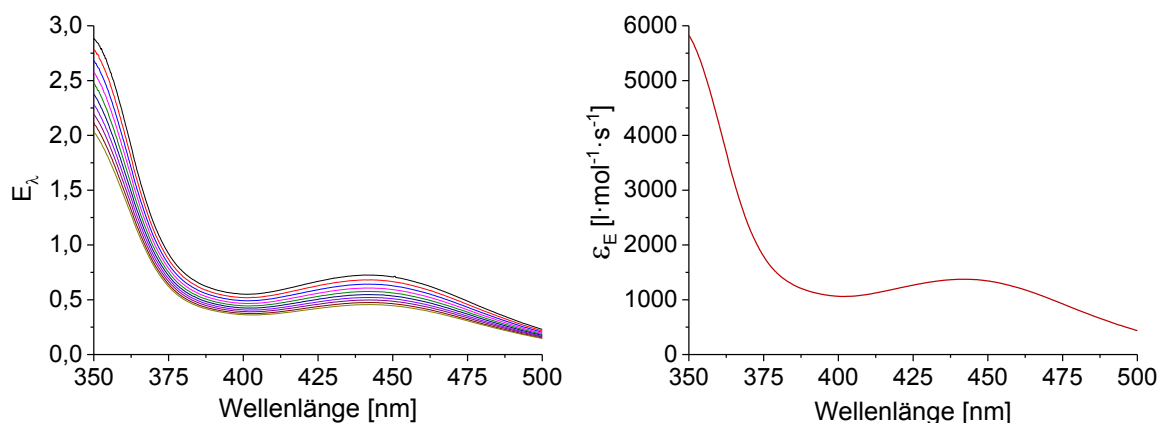


Abbildung 5.1: UV/Vis-Spektren der Verdünnung von  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit jeweils 1,0 ml MeOH in 16,0 ml MeOH (links) und das aus der Verdünnung resultierende Reinspektrum (rechts).

### 5.3.3 Extinktionskoeffizienten der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe

#### 5.3.3.1 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten aus temperaturabhängigen Extinktionsmessungen

Durch die Verknüpfung der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe über die beiden Gleichgewichte nach Schema 5.2 ist die Bestimmung ihrer Extinktionskoeffizienten verglichen mit der des Solvenskomplexes komplizierter. Aufgrund der sehr schnellen Gleichgewichtseinstellung ist es nicht möglich, dass beide Komplexe in Lösung *isoliert* voneinander vorliegen. Zwar konnte in einigen Fällen einer der beiden Komplexe (bisher immer der Major-Substratkomplex) als Einkristall isoliert werden,<sup>[93,9,39,90d-e,94],[xliv]</sup> jedoch erfolgt bei Auflösung der Kristalle unabhängig vom gewählten Lösungsmittel sofort eine Equilibrierung zwischen den beiden diastereomeren Komplexen. Oftmals dauert das Lösen sogar länger als die entsprechende Equilibrierung. Die beiden Extinktionskoeffizienten müssen demnach auf einem alternativen Weg bestimmt werden.

Die gemessene Extinktion ist nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz (Gleichung (1.1)) von der Konzentration der absorbierenden Spezies, dem Extinktionskoeffizienten derselben und der Schichtdicke der Küvette bzw. der Spaltbreite der Tauchoptrode abhängig. Extinktionskoeffizient und Schichtdicke stellen Konstanten dar, sodass die gemessene Extinktion nur durch eine Konzentrationsänderung variieren kann. Aus Referenz [40] ist die Temperaturabhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe untereinander bekannt und wurde mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Messungen quantifiziert. Es können also für jede Temperatur die beiden Einzelkonzentrationen der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe bestimmt werden. Werden nun in Abhängigkeit von der Temperatur UV/Vis-Spektren des jeweils eingestellten Gleichgewichtes

[xliv] Für das in diesem Kapitel gewählte Modellsystem konnte ebenfalls der Major-Katalysator-Substrat-Komplex als Einkristall isoliert und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.<sup>[9]</sup> Jedoch soll an dieser Stelle betont werden, dass dies erst rund 20 Jahre nach Veröffentlichung der Referenz [40] der Arbeitsgruppe um Heller gelang.

der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe registriert, können aus der gemessenen Extinktion und den aus den literaturbekannten thermodynamischen Daten aus Referenz [40] berechneten Konzentrationen für beide Katalysator-Substrat-Komplexe die Extinktionskoeffizienten derselben unter Berücksichtigung der kubischen Ausdehnung der Reaktionslösung ermittelt werden.

Zur Auswertung der experimentellen Daten wurden drei Ansätze erarbeitet und mit simulierten Extinktions-Zeit-Daten auf ihre Anwendbarkeit geprüft.

(1) Durch Einsatz eines großen Überschusses an Substrat liegen im Gleichgewicht lediglich die beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe als absorbierende Spezies vor, sodass für die Extinktion des Reaktionssystems die Gleichung (5.10) gilt.

$$E_{\lambda} = l \cdot (\varepsilon_X \cdot [X] + \varepsilon_Y \cdot [Y]) \quad (5.10)$$

Durch Umstellung können demnach die Extinktionskoeffizienten aus Anstieg und Achsenabschnitt der folgenden linearen Funktion (5.11) ermittelt werden.<sup>[101]</sup>

$$\frac{E_{\lambda}}{l \cdot [X]} = \varepsilon_Y \cdot \frac{[Y]}{[X]} + \varepsilon_X \quad (5.11)$$

(2) Eine alternative, sehr ähnliche Möglichkeit der Auswertung ergibt sich, wenn in das *Lambert-Beersche* Gesetz für die diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe (Gleichung (5.10)) die Massenbilanz (Gleichung (5.12)) eingesetzt wird.

$$[Rh]_0 = [X] + [Y] \quad (5.12)$$

$$\frac{E_{\lambda}}{l} = (\varepsilon_X - \varepsilon_Y) \cdot [X] + \varepsilon_Y \cdot [Rh]_0 \quad (5.13)$$

Die für die lineare Auftragung der temperaturabhängigen Extinktion gegen die Gleichgewichtskonzentration  $[X]$  benötigte Konzentration wird über die im Gleichgewicht stationäre Massenbilanz erhalten. Die ausführliche Herleitung befindet sich in Kapitel 7.5.2.2. Analytisch gelöst ergibt sich für  $[X]$  und große Werte der Bruttostabilitätskonstanten  $K_{tot}$ :

$$[X] = \frac{[Rh]_0}{(1 + K_{Dia})} \quad \text{und} \quad [Y] = \frac{[Rh]_0 \cdot K_{Dia}}{(1 + K_{Dia})} \quad (5.14)$$

Für große  $K_{tot}$  sind die Auswertungen (1) und (2) ineinander überführbar.

(3) Die dritte Möglichkeit, die temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren auszuwerten, um die gesuchten Extinktionskoeffizienten zu erhalten, ist ein nichtlinearer Ausgleich nach Gleichung (5.15), der die thermodynamischen Daten von *Landis* und *Halpern* lediglich als Startwerte benötigt (Kapitel 7.5.2.3).

$$\frac{E_{\lambda}}{l} = \frac{[Rh]_0 (\varepsilon_X + \varepsilon_Y \cdot e^x)}{e^x + 1} \quad (5.15)$$

$$\text{mit } x = \beta - \frac{\alpha}{T}, \quad \alpha = -\frac{\Delta_R H}{R} \quad \text{und} \quad \beta = -\frac{\Delta_R S}{R}$$

Die Auswertung mit simulierten Testdaten ergab jedoch, dass sehr gute Startwerte für  $x$  benötigt werden, um die gesuchten Extinktionskoeffizienten zu erhalten. Im messbaren

Temperaturbereich (von -5 °C bis 40 °C) ist die Änderung der Extinktion jedoch praktisch zu gering und die Krümmung der  $\epsilon$ -Funktion nicht ausgeprägt genug. Von daher scheinen die Möglichkeiten (1) und (2) besser zur Auswertung geeignet zu sein.

Experimentell wurde die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe folgendermaßen realisiert: Es wurden der Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und das Substrat AMe im Verhältnis 1:50 in MeOH umgesetzt und nach Einstellung der Temperatur jeweils drei Spektren registriert. Der eingesetzte Rhodiumkomplex ist extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Deshalb musste unter anaeroben Bedingungen gearbeitet werden, wodurch die Durchführung der Versuche deutlich erschwert wurde. Für die entsprechenden Versuche wurde das klassische Spektrometer mit einer Tauchoptrode genutzt (Kapitel 1.3.2.2). Für jede Temperatur, bei der ein UV/Vis-Spektrum der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe aufgenommen wurde, war es zunächst notwendig eine Basislinie des entsprechenden Lösungsmittels zu registrieren. Folglich wurde die für den Versuch benötigte Anordnung erneut aufgebaut und die UV/Vis-Messung durchgeführt. Der Versuchsaufbau sowie die -durchführung sind unter anaeroben Bedingungen sehr zeitintensiv, sodass es nur schwer möglich erschien, die Prozedur für alle zu messenden Temperaturen wiederholt von Neuem durchzuführen. Von daher wurden zunächst mit einem Aufbau die Basislinien bei allen benötigten Temperaturen (-5 °C bis 40 °C) aufgenommen und anschließend analog die Messungen mit einem Aufbau bei allen Temperaturen durchgeführt. Da die gemessenen Extinktionen sich nur durch das temperaturabhängige Verhältnis der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe unterscheiden sollten, war nur ein sehr kleiner Unterschied in den Messwerten der einzelnen Temperaturen zu erwarten. Durch diese kleinsten Änderungen war es besonders wichtig, dass sowohl die Messungen als auch die Basislinien von guter Qualität waren. Wiederholungsversuche zeigten jedoch, dass die Ergebnisse des Versuches nicht reproduzierbar waren. Ursache ist wahrscheinlich das zu kleine Verhältnis von Messwertänderung zwischen den einzelnen Temperaturen zu den Schwankungen der Basislinie. Ein Versuch zur Überprüfung zeigte, dass das Signal der Basislinie tatsächlich über zwei Tage nicht ausreichend stabil genug war (Abbildung A 42 und Abbildung A 43).<sup>[xlv]</sup> Bereits nach 20 Stunden hatte der Wert der Extinktion zugenommen und nach 40,5 Stunden war dieser Effekt weitaus deutlicher zu sehen.

Daher wurde anschließend für jede Temperatur separat direkt vor der eigentlichen Messung die Basislinie aufgenommen. Wie bereits erwähnt, ist dieses Vorhaben sehr zeitintensiv, da für jede Basislinie und jede Messung die Apparatur neu aufgebaut und sekuriert werden musste. Auch die Tatsache, dass für jede Temperatur die Ausgangssubstanzen neu eingewogen werden müssen, ist von Nachteil. Trotzdem wurden die Versuche auf diesem Wege für Temperaturen von -5,0 °C; 10,0 °C; 20,0 °C; 25,0 °C; 30,0 °C und 40,0 °C durchgeführt. Allerdings konnten auch mit dieser Versuchsmethode die Extinktionskoeffizienten nicht zuverlässig ermittelt werden. Abbildung 5.2 links zeigt die gemessenen Extinktionen bei den verschiedenen Temperaturen.

---

<sup>[xlv]</sup> Die Gesamtmeszeit des beschriebenen Versuches mit dem Temperaturintervall von -5 °C bis 40 °C liegt bei etwa 30 Stunden.

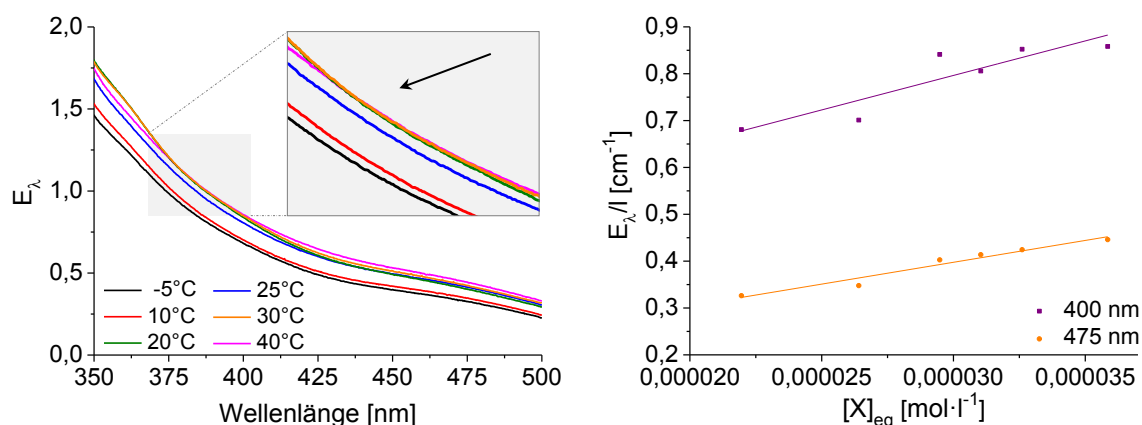


Abbildung 5.2: UV/Vis-Spektren der im Gleichgewicht vorliegenden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe bei verschiedenen Temperaturen (links). Lineare Auftragung nach Gleichung (5.13) bei 400 nm und 475 nm (rechts).<sup>[xlvii]</sup>

Grundsätzlich wurde bei höherer Temperatur eine zunehmende Extinktion registriert.<sup>[xlvii]</sup> Jedoch weichen die Werte bei 20 °C und 30 °C stärker ab, siehe Ausschnitt in Abbildung 5.2 links. Die gemessenen Extinktionen bei 20 °C und 30 °C sind einerseits größer als erwartet und andererseits schneiden sich ihre Kurven teilweise sogar mit denen der übrigen Temperaturen. Abbildung 5.2 rechts zeigt, dass bei der Linearisierung einzelner Wellenlängen (z. B. 475 nm), die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Extinktionen etwa auf einer Geraden liegen, bei anderen Wellenlängen (z. B. 400 nm) die Streuung jedoch deutlich größer ist. Weil die Extinktionskoeffizienten über einen möglichst breiten Spektralbereich und nicht nur bei einzelnen Wellenlängen bestimmt werden sollten, erwies sich diese Methode als ungeeignet, wodurch nachfolgend eine neue Möglichkeit zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten erarbeitet wurde.

Als Nächstes wurde die Messung der Extinktion in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Kombination aus stopped-flow Apparatur und Diodenarray-Einheit versucht. Der Vorteil hierbei besteht darin, dass sowohl eine Stammlösung verwendet werden kann, als auch, dass jede Basislinie unmittelbar vor der eigentlichen Messung registriert werden kann. Dazu wurde in eine der beiden Spritzen das reine Lösungsmittel und in die andere Spritze die equilibrierte Lösung aus dem Solvenskomplex  $[Rh(DIPAMP)(MeOH)_2]BF_4$  und dem Substrat AMe im Verhältnis 1:60 in MeOH gefüllt. Es wurde zunächst in einem Temperaturbereich von 32,9 °C bis 17,6 °C gemessen (Abbildung A 45), wobei anschließend bei 25,3 °C mehrfach mit einem Zeitabstand erneut ein UV/Vis Spektrum registriert wurde, um die Spektren zu unterschiedlichen Messzeiten, die aufgrund der gleichen Temperatur identisch sein sollten, zu vergleichen. Als Letztes wurde eine Messung bei einer Temperatur von 34,9 °C durchgeführt. Abbildung 5.3 links zeigt, dass die gemessene Extinktion prinzipiell wieder mit höherer Temperatur größer wird, aber auch dass mit fortschreitender Messzeit eine kleinere Extinktion registriert wird. Denn eigentlich wäre für 34,9 °C die größte Extinktion zu erwarten. Es wird aber ein sehr viel kleinerer Wert für die Extinktion gemessen, wahrscheinlich weil dieser

<sup>[xlvii]</sup> Die lineare Auftragung nach Gleichung (5.11) ist in Abbildung A 44 im Anhang der vorliegenden Dissertation dargestellt.

<sup>[xlviii]</sup> Der aufgrund der thermischen Ausdehnung bei höheren Temperaturen auftretende Verdünnungseffekt wurde bereits korrigiert,<sup>[102]</sup> sodass die zunehmende Extinktion aus dem temperaturabhängigen Gleichgewicht der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe resultiert.

Messwert erst zu einem späten Zeitpunkt registriert wurde. Um den Einfluss der Messzeit auf die registrierte Extinktion zu überprüfen, wurde der Versuch bei einer definierten Temperatur von 25,3 °C zu verschiedenen Zeitpunkten wiederholt. In Abbildung 5.3 rechts ist zu erkennen, dass die gemessene Extinktion bei fortschreitender Messzeit geringer wird. Das Messsignal ist über einen längeren Zeitraum folglich nicht stabil.<sup>[xlviii]</sup>

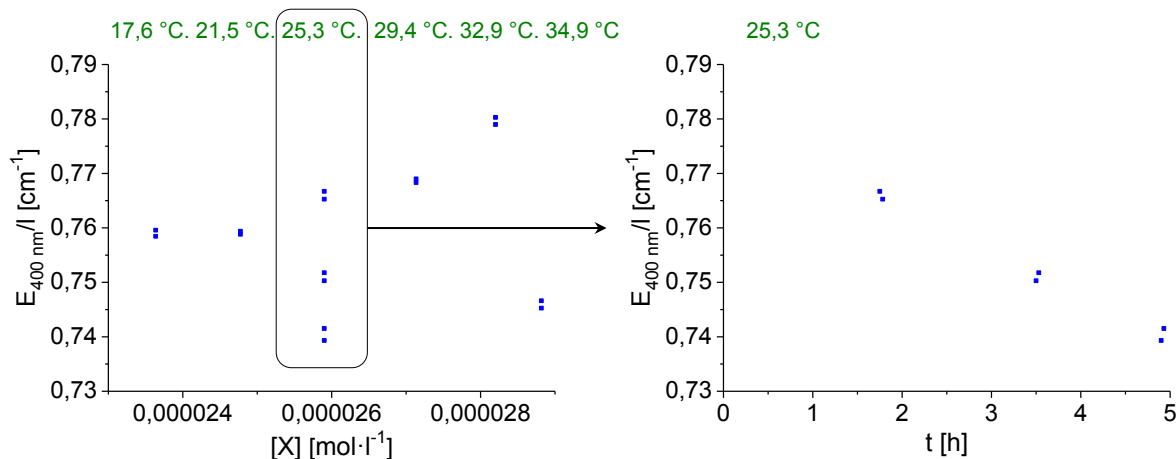


Abbildung 5.3: Lineare Auftragung nach Gleichung (5.13) der registrierten UV/Vis-Spektren der im Gleichgewicht vorliegenden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  bei verschiedenen Temperaturen bei 400 nm (links). Darstellung der gemessenen Extinktion bei 25,3 °C in Abhängigkeit von der Zeit (rechts).

Nach diesem Versuch musste nun geklärt werden, ob die Ursache für die fallende Extinktion gerätetechnisch bedingt ist oder ob eine Veränderung der Reaktionslösung über die Zeit festgestellt werden kann. Für diese Untersuchung wurde eine im Verhältnis von Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  zu Substrat AMe analoge Probe angefertigt<sup>[xlix]</sup> und mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Dies erfolgte sofort nach der Durchmischung der Reaktanden, einer Reaktionszeit von 36 Stunden, sowie nach vier Tagen. Die entsprechenden Spektren zeigten identische Signale (Abbildung A 46), sodass davon auszugehen ist, dass sich keine Änderung der Probe vollzieht. Allerdings ist diese spektroskopische Methode im Vergleich zur UV/Vis-Spektroskopie weniger sensitiv, sodass es nicht endgültig ausgeschlossen werden kann, dass eventuell mit der UV/Vis-Spektroskopie eine Veränderung registriert wird, die mit der NMR-Spektroskopie nicht erfasst werden kann.

Um zu überprüfen, ob die Ursache für den Extinktionsabfall im Spektrometer vorliegt, wurde der weniger empfindliche Diolenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$  mit einem analogen Temperaturprogramm vermessen. Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass der Komplex in Lösung deutlich stabiler ist, sodass sich die Unterschiede in der gemessenen Extinktion bei verschiedenen Temperaturen ausschließlich durch die Ausdehnung des Lösungsmittelvolumens bei steigenden Temperaturen ergeben. In Abbildung A 47 wird diese These bei der ausgewählten Wellenlänge von 440 nm bestätigt. Mit fortschreitender Messzeit

<sup>[xlviii]</sup> Bei diesen Versuchen kann die Ursache allerdings nicht ein Drift der Basislinie sein, weil bei Versuchen mit dem Diodenarray bei jeder individuellen Temperatur die Basislinie direkt vor der eigentlichen Messung registriert wird.

<sup>[xlix]</sup> Nur das Verhältnis von Solvenskomplex zu Substrat ist identisch. Wegen der geringeren Empfindlichkeit wurde die Probe für die NMR-Spektroskopie in deutlich größerer Konzentration angefertigt.

fällt allerdings die Extinktion erneut ab (beispielhaft für 25,3°C in Abbildung A 48), jedoch deutlich weniger ausgeprägt als in den Versuchen der Katalysator-Substrat-Komplexe (Abbildung 5.3 rechts). Wird jedoch bei demselben Versuch die Wellenlänge 400 nm betrachtet, so kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Die einzelnen Messwerte zeigen Schwankungen im Bereich des Rauschens (Abbildung A 49 und Abbildung A 50).

Die Ursache für die mit der Zeit geringer werdende Extinktion in den Versuchen zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe lässt sich folglich nicht ausschließlich auf das Spektrometer reduzieren. Eine eindeutige Erklärung dieses Sachverhaltes kann zum derzeitigen Zeitpunkt nicht gegeben werden. Einen Erklärungsversuch stellt jedoch die extreme Empfindlichkeit der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe dar. Möglicherweise sind die Komplexe so empfindlich, dass sie selbst in einer Glovebox mit einem Sauerstoff-Gehalt von unter 0,1 ppm nicht mit der nötigen Präzision gehandhabt werden können.

### 5.3.3.2 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten durch Komplexbildung

Aus diesem Grund wurde die Entwicklung einer alternativen Lösung angestrebt, die nicht das temperaturabhängige Gleichgewicht der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe ausnutzt. Halpern und Landis haben die Dissoziationskonstante des Major-Substratkomplexes ( $k_{-1}$  in dieser Arbeit und  $k_{-1\text{maj}}$  in Referenz [40])<sup>[1]</sup> durch eine Komplexbildung mit Toluol und Xylol bestimmt. Dabei gingen sie davon aus, dass die equilibrierte Lösung der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe, mit dem jeweiligen Aromaten umgesetzt, über den Solvenskomplex zum Aromatenkomplex führt. Dabei reagieren zunächst beide Katalysator-Substrat-Komplexe parallel ab (siehe Schema 5.4, Kapitel 5.4.5), wobei der Major-Substratkomplex den rund 11-fachen Beitrag im Vergleich zum entsprechenden Minor-Substratkomplex liefert (vergleiche  $K_{\text{dia}}$ ). Da der Minor-Substratkomplex in einem verhältnismäßig kleinen Anteil vorliegt, ist er in diesem Beispiel auch vor dem Major-Substratkomplex vollständig abreagiert (anschauliche Simulationen und Diagramme sind in Kapitel 5.4.5 dargestellt), sodass über 90 % der registrierten Extinktionsänderung nur der Abreaktion des Major-Substratkomplexes entsprechen. Für die alleinige Abreaktion des Major-Substratkomplexes konnte die Gleichung (5.16) hergeleitet werden (auf die genaue Herleitung ist in Kapitel 5.4.5 verwiesen).

$$\underbrace{E_{\lambda}}_y = \underbrace{E_{\text{end}}}_a - \underbrace{[Y]_0 \cdot (\varepsilon_{EA} - \varepsilon_Y)}_b \cdot e^{\underbrace{\frac{-k_{-1} \cdot t}{c}}_x} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_Y = \frac{b}{[Y]_0} + \varepsilon_{EA} \quad (5.16)$$

Durch nichtlineare Optimierung nach Gleichung (5.16) ist ein Wert für den Term  $[Y]_0 \cdot (\varepsilon_{EA} - \varepsilon_Y)$  zugänglich. Der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{EA}$  des neu gebildeten stabilen Komplexes EA kann separat durch die Verdünnung des jeweiligen Komplexes bestimmt werden. Es kann aber auch das Spektrum dieses Versuches bei  $t_{\infty}$  genutzt werden, da dort je nach Wahl des Komplexbildners auch nur der Aromaten- bzw. nur der Diolefinkomplex vorliegt. Die Ermittlung der Konzentration  $[Y]_0$  erfolgte erneut über die Diastereomeren-

<sup>[1]</sup> In den Untersuchungen dieser Arbeit wird auf die Bezeichnungen *major* und *minor* verzichtet, da die gesuchte allgemeingültige Lösung Reaktionssysteme einschließt, in denen beide Katalysator-Substrat-Komplexe in etwa gleichen Verhältnissen vorliegen können. Ein Beispiel hierfür ist das System  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(\text{PrOH})]\text{BF}_4$  mit 3-Acetylamino-3-phenylacrylsäuremethylester.<sup>[90d]</sup>



Stabilitätskonstante  $K_{\text{dia}}$  analog zu *Halpern* und *Landis*, wodurch die Berechnung von  $\varepsilon_Y$  nach Gleichung (5.16) erfolgen kann. Ist der Term  $\varepsilon_Y$  bekannt, kann aus dem Spektrum einer equilibrierten Lösung aus den Komplexen (X) und (Y) mithilfe der Diastereomeren-Stabilitätskonstante  $K_{\text{dia}}$  die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_X$  vorgenommen werden. Diese Vorgehensweise zur Ermittlung der beiden Extinktionskoeffizienten wurde zunächst an simulierten Extinktionsdaten erfolgreich getestet. Danach wurde diese Auswertung auf die experimentellen Daten der Umsetzung von  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit Überschüssen an Norbornadien (NBD) angewendet. Abbildung 5.4 links zeigt die UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung der Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit einem 3300-fachen Überschuss an NBD in MeOH und Abbildung 5.4 rechts die resultierenden Reinspektren der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe.

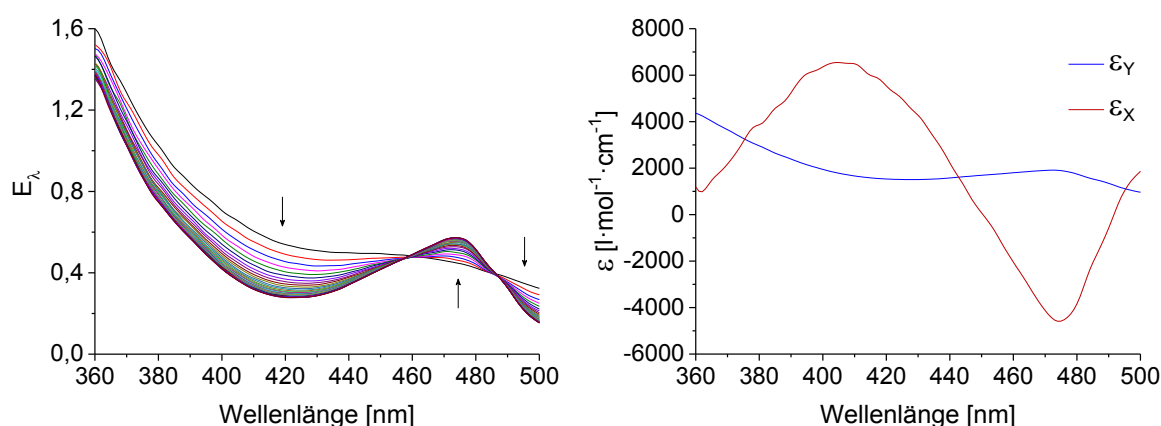


Abbildung 5.4: UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung von  $3,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  der Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit  $1,06 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Diolefins NBD (1:3300) in MeOH (links) und die berechneten Reinspektren der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe (rechts).

Um das Reinspektrum des Komplexes (X) zu erhalten, wurde das Reinspektrum des Komplexes (Y) vom Summenspektrum der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe abgezogen. Es ist deutlich erkennbar, dass die bestimmten Extinktionskoeffizienten des Katalysator-Substrat-Komplexes (X) im Bereich 450 nm bis 490 nm negativ sind. Da Extinktionskoeffizienten jedoch generell positive Werte besitzen, ist hier davon auszugehen, dass die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten fehlerhaft ist und somit durch diese Methode nicht durchgeführt werden kann. Mögliche Ursachen für die fehlerhaften Extinktionskoeffizienten sind in Ungenauigkeiten der weiteren, zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten verwendeten, Variablen zu suchen. Kleine Abweichungen in der Konstante  $K_{\text{dia}}$  zweigen starke Änderungen in den Werten für  $[X]_0$  und  $[Y]_0$ . Der absolute Wert für  $[Y]_0$  beträgt  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Er ist damit um eine Zehnerpotenz kleiner als der Wert für  $[X]_0$ , wodurch sich Ungenauigkeiten deutlicher auswirken. Auch Abweichungen im Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{\text{EA}}$  des neu gebildeten stabilen Komplexes führen zu fehlerhaften Extinktionskoeffizienten der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe, weil der Wert von  $\varepsilon_{\text{EA}}$  in die Bestimmung derer direkt eingeht.

### 5.3.3.3 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten durch DFT-Rechnungen

Nachdem auf experimentellem Weg die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  nicht erfolgreich war, wurde eine Ermittlung der Reinspektren dieser Komplexe über DFT-Rechnungen<sup>[li]</sup> angestrebt. Es wurden ausgehend von der Kristallstruktur des Major-Substratkomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$ <sup>[9]</sup> unter der Verwendung des Programmpaketes Gaussian 09<sup>[103]</sup> mit der Methode B3LYP und dem Basissatz LANL2DZ die UV/Vis-Spektren der Katalysator-Substrat-Komplexe berechnet. Abbildung 5.5 links zeigt die so erhaltenen Reinspektren der Komplexe (X) und (Y) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Durch Multiplikation der berechneten Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_X$  und  $\varepsilon_Y$  mit den analog zu *Landis* und *Halpern* bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen  $[X]_0$  und  $[Y]_0$  nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz (Gleichung (1.1)) ergibt sich folglich die Gesamtextinktion. Ein Vergleich mit der experimentell bestimmten Extinktion unter denselben Bedingungen (Abbildung 5.5 rechts) ergibt leider keine Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Extinktion.

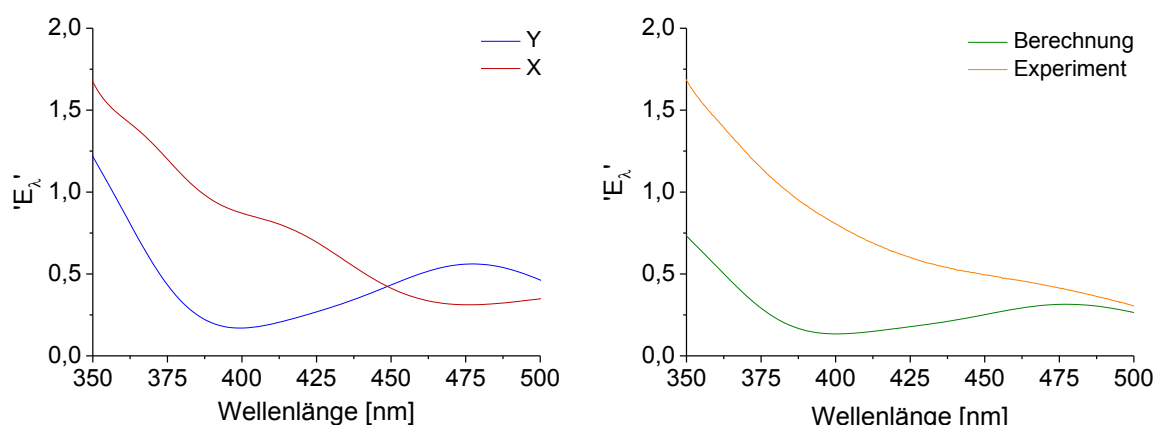


Abbildung 5.5: Mit DFT-Methoden berechnete Reinspektren (relative Extinktion  $E_\lambda'$ ) der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe (links). Vergleich von berechneter und gemessener Extinktion (rechts). (Alle dargestellten Extinktionen sind keine Absolutwerte und daher nur im Verhältnis untereinander zu betrachten.)

Als Ursache dafür muss diskutiert werden, dass in den DFT-Rechnungen beide Komplexe in der Gasphase vorliegen und somit das Lösungsmittel und intermolekulare Wechselwirkungen nicht berücksichtigt wurden. Untersuchungen von Herrn *Schmidt* zeigten jedoch, dass die Solvation eine wesentliche Rolle spielt. So wurde beispielsweise auch im Kristall des Katalysator-Substrat-Komplexes eine intermolekulare Wechselwirkung vom im Kristall eingeschlossenen Lösungsmittel mit der NH-Funktion des koordinierenden Substrates nachgewiesen.<sup>[101]</sup>

Diese Methode war also auch nicht geeignet, die Extinktionskoeffizienten der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe zu bestimmen.

<sup>[li]</sup> Die DFT-Rechnungen wurden von Herrn *Wittler* aus dem Arbeitskreis *Ludwig* der Abteilung Physikalische Chemie der Universität Rostock durchgeführt.

### 5.3.4 Zusammenfassung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

In diesem Kapitel wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten des Solvenskomplexes und der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe vorgestellt. Bei Kenntnis der Extinktionskoeffizienten aller an der Reaktion beteiligten Spezies könnte das Summensignal der gemessenen Extinktion in einzelne Konzentrations-Zeit-Vektoren zerlegt werden. Aus diesen Konzentrations-Zeit-Daten könnten dann die vier individuellen Geschwindigkeitskonstanten der vorgelagerten Gleichgewichte ermittelt werden.

Leider waren die bisher vorgestellten Methoden nicht geeignet, um die Extinktionskoeffizienten der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe zu bestimmen. Sowohl eine temperaturabhängige Verfolgung des Gleichgewichtes der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe untereinander, die Umsetzung mit einem Komplexbildner, als auch DFT-Rechnungen erwiesen sich als nicht geeignet. Das Problem besteht darin, dass beide Katalysator-Substrat-Komplexe im Gleichgewicht miteinander vorliegen und damit nicht isolierbar sind. Obwohl das Modellsystem der asymmetrischen Hydrierung des Substrates AMe mit dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  seit Jahrzehnten intensiv untersucht wird, sowie die vier Geschwindigkeitskonstanten der vorgelagerten Gleichgewichte bestimmt werden konnten, ist es bis heute nicht gelungen, die Extinktionskoeffizienten der Katalysator-Substrat-Komplexe einzeln zu quantifizieren. Nach dem derzeitigen Stand der Forschung existieren keine analogen Angaben zu diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexen in der Literatur.

## 5.4 Ermittlung der gesuchten Geschwindigkeitskonstanten durch vier linear unabhängige Bestimmungsgleichungen

### 5.4.1 Einführende Betrachtungen

Nachdem weder über eine geschlossene analytische Lösung, noch über die Auswertung von Konzentrations-Zeit-Daten die vier gesuchten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden konnten, sollten diese auf einem Weg analog zu dem von *Halpern* und *Landis* veröffentlichten ermittelt werden.<sup>[40]</sup> Dazu sollten vier linear unabhängige Bestimmungsgleichungen verwendet werden. Es wurden die Bestimmungsgleichungen von *Landis* und *Halpern*, die allgemeingültigen Charakter haben und ohne Annahmen aufgestellt wurden, ebenfalls genutzt. Lediglich die durch die konkreten Randbedingungen des Reaktionssystems Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und Substrat AMe limitierten Bestimmungsgleichungen wurden neu erarbeitet und alternativ gelöst. In den Kapiteln 5.4.2 bis 5.4.5 werden sowohl die von *Halpern* und *Landis* übernommenen Lösungsansätze als auch die neuen Methoden mit konkreten eigenen experimentellen Daten beschrieben und vorgestellt.

### 5.4.2 Bestimmung des Verhältnisses der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe $K_{\text{dia}}$

Das Verhältnis der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe kann, wie von *Halpern* und *Landis* gezeigt, über temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt werden.<sup>[40]</sup> Die Signale der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe sind separat im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum detektierbar (Abbildung 5.6). Dabei entspricht das Verhältnis der Konzentrationen der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe dem in Gleichung (5.3) dargestellten Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der vorgelagerten Gleichgewichte.

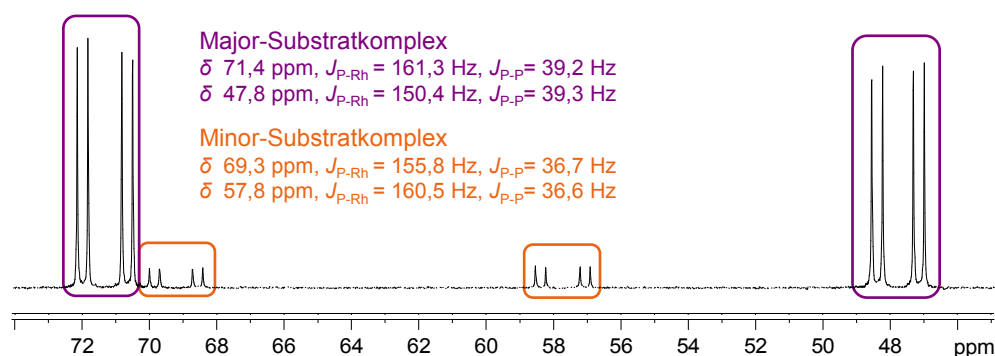


Abbildung 5.6:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Lösung von  $2,3 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mmol des Substrates AMe in 0,7 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

Diese temperaturabhängigen Versuche wurden nicht eigenständig wiederholt. Im Rahmen der Dissertation von Herrn *Schmidt*<sup>[101]</sup> im eigenen Arbeitskreis konnten die erhaltenen Werte von *Halpern* und *Landis* bestätigt werden. Daher wurden die Originaldaten aus Referenz [40] in dieser Arbeit verwendet. Dieses Verhältnis der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe ist die erste ohne Randbedingungen auskommende Bestimmungsgleichung, die beiden Katalysator-Substrat-Komplexe müssen für eine Quantifizierung lediglich detektierbar sein.

### 5.4.3 Bestimmung der Summe der Bildungsgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{hin}}$ der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe

Auch die Methode zur Ermittlung der zweiten Bestimmungsgleichung wurde direkt von *Halpern* und *Landis* aus der Literatur übernommen. Die entsprechenden Versuche wurden jedoch selbstständig erneut ausgeführt, um die erhaltenen Daten von *Halpern* und *Landis* zu bestätigen. Auch die mathematischen Zusammenhänge für die Auswertung mussten eigenständig hergeleitet werden, da sie in Referenz [40] nicht dargelegt wurden.

Wird der Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit einem großen Überschuss an prochiralem Olefin umgesetzt, bilden sich parallel beide diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe. Aufgrund des großen Überschusses an prochiralem Olefin, aber auch durch die sehr großen Geschwindigkeitskonstanten der Komplexbildung im Vergleich zu den um Zehnerpotenzen kleineren Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe und die Hinreaktionen können praktisch ohne den Einfluss der Rückreaktionen beobachtet werden. Allerdings vollzieht sich die Bildung der beiden Katalysator-Substrat-

Komplexe aufgrund dieser Bedingungen sehr schnell. Für das hier untersuchte Beispiel betrug die Gesamtreaktionszeit bei 25,0 °C gerade einmal 70 ms. Daher wurde zur Durchführung der Versuche und zur Spektrenregistrierung die Kombination aus stopped-flow Apparatur und Diodenarray genutzt. Abbildung 5.7 links zeigt die Reaktionsspektren für die Umsetzung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit dem Substrat AMe im Verhältnis 1:11 in MeOH. Die Spektren zeigen im beobachteten Bereich keinen isosbestischen Punkt. Die Geraden im dazugehörigen Extinktionsdiagramm (Abbildung 5.7 rechts) mit 400 nm als Referenzwellenlänge belegen jedoch, dass es sich bei der beobachteten Reaktion um eine kinetisch einheitliche Reaktion handelt.

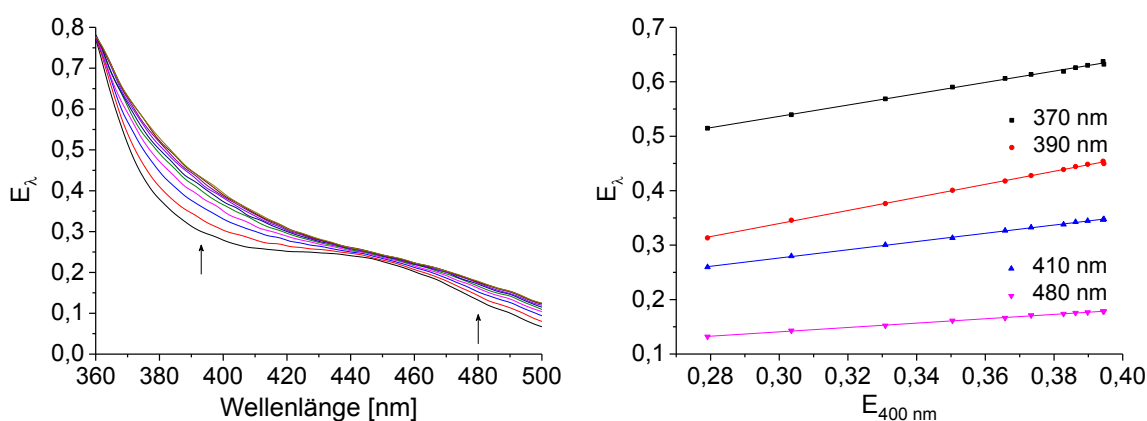


Abbildung 5.7: UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung von  $2,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit  $2,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Substrates AMe (1:11) in MeOH über einen Zeitraum von 70 ms (links) und das dazugehörige Extinktionsdiagramm mit der Referenzwellenlänge 400 nm (rechts).

Ausgewertet wurden die Extinktions-Zeit-Daten durch nichtlineare Anpassung für eine pseudo-1. Ordnung nach Gleichung (5.17). Die Herleitung befindet sich in Kapitel 7.5.2.4 dieser Arbeit. Abbildung 5.8 links zeigt die Anpassung beispielhaft für die Wellenlänge 400 nm. Um den nichtlinearen Ausgleich über alle Wellenlängen durchzuführen, wurde für die Anpassung eine MATLAB<sup>®</sup>-Routine<sup>[46]</sup> verfasst. Über alle Wellenlängen gemittelt, ergab sich ein Wert für die Pseudokonstante 1. Ordnung von  $k_{\text{obs}} = 40,78 \text{ s}^{-1}$ .

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,\infty} + (E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}) \cdot e^{-k_{\text{obs}} \cdot t} \quad \text{mit} \quad k_{\text{hin}} = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{S}]_0} = k_1 + k_2 \quad (5.17)$$

Die gesuchte Konstante  $k_{\text{hin}}$  als Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe wurde durch Division der Geschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung durch die im Überschuss eingesetzte Substratkonzentration erhalten, siehe Gleichung (5.17). Insgesamt wurde die Reaktion mit acht verschiedenen Substratkonzentrationen durchgeführt und verfolgt. Es wurden alle ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  gegen die bei jedem Versuch eingesetzte Substratkonzentration  $[\text{S}]_0$  aufgetragen, siehe Abbildung 5.8 rechts. Der Anstieg der Ursprungsgeraden lieferte den gesuchten Wert von  $k_{\text{hin}} = 16111 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Halpern und Landis veröffentlichten einen Wert von  $15900 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  für dasselbe Reaktionssystem.<sup>[40]</sup> Beide Werte stimmen also sehr gut überein.

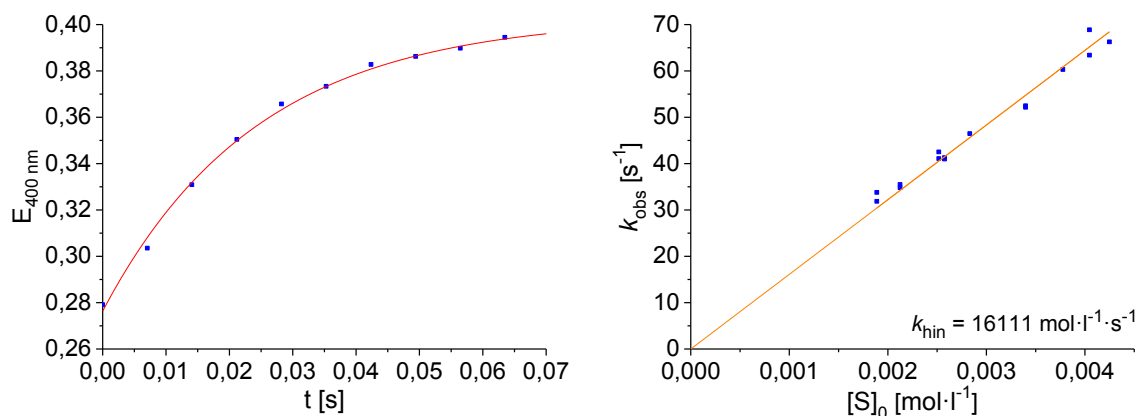


Abbildung 5.8: Nichtlinearer Ausgleich für die Beispielwellenlänge 400 nm aus den UV-Vis-Reaktionsspektren in Abbildung 5.7 zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung (links). Bestimmung der Konstante  $k_{\text{hin}}$  als Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten der Komplexbildung durch die Auftragung der ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten gegen die Substratkonzentration (rechts).

#### 5.4.4 Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung bei der Bildung der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe

Wird die in Kapitel 5.4.3 registrierte Bildung der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe über einen Zeitraum von 70 ms hinaus beobachtet, fällt auf, dass sich der Wert der gemessenen Extinktion weiter ändert und die Reaktion damit noch nicht beendet ist (Abbildung 5.9 links). Im dargestellten Beispiel bei der Wellenlänge 400 nm (Abbildung 5.9 rechts) ist deutlich zu erkennen, dass die Extinktion zunächst stark ansteigt, ein Maximum durchläuft und danach langsam wieder abnimmt.

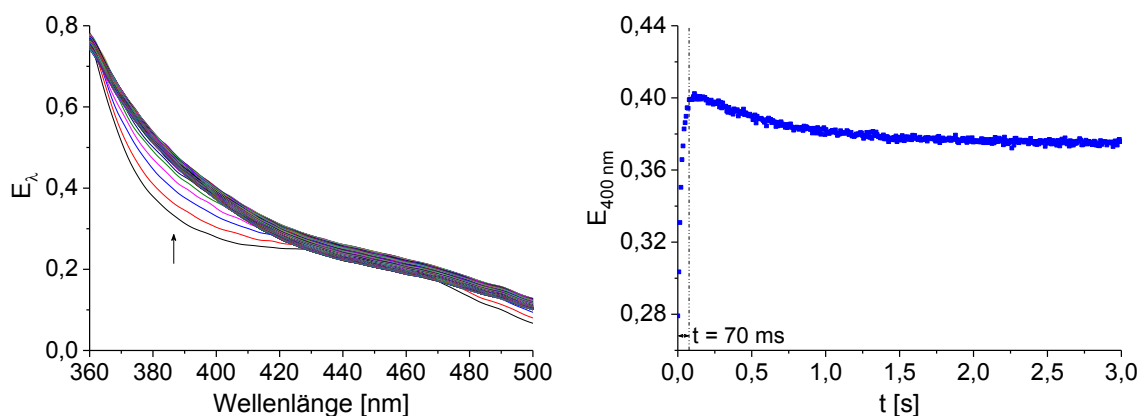


Abbildung 5.9: UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung von  $2,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit  $2,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Substrates AMe (1:11) in MeOH über einen Zeitraum von 3 s (links). Darstellung des Extinktions-Zeit-Verlaufes für die Wellenlänge 400 nm aus den UV/Vis-Reaktionsspektren links (rechts).

Auch im Extinktionsdiagramm, ersichtlich in Abbildung A 51, sind zwei Reaktionsteile zu erkennen. Es liegt keine einheitliche Gerade mehr für jede dargestellte Wellenlänge vor, sondern es sind vielmehr jeweils zwei Geraden zu erkennen.

Der zunächst zu beobachtende Anstieg der Extinktion in den ersten 70 ms ist, wie bereits beschrieben, der sehr schnellen Umsetzung des Solvenskomplexes zu den beiden Katalysator-Substrat-Komplexen zuzuschreiben. Die dann einsetzende langsame Abnahme der Extinktion zeigt die Gleichgewichtseinstellung der Katalysator-Substrat-Komplexe untereinander. Dass dies in einer Extinktionsänderung zu beobachten ist, beweist, dass beide Katalysator-Substrat-Komplexe unterschiedliche Extinktionskoeffizienten haben müssen, ansonsten wäre keine Änderung im Spektrum registrierbar.

Simulationen mit den aus der Literatur bekannten vier Geschwindigkeitskonstanten für die beiden vorgelagerten Gleichgewichte bestätigen, dass die Extinktionsabnahme aus der Gleichgewichtseinstellung der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe resultiert. Aufgrund des Substratüberschusses und der großen Stabilität der Katalysator-Substrat-Komplexe setzt die Gleichgewichtseinstellung derselben erst relativ spät ein, wie die simulierten Konzentrations-Zeit- (links) und Extinktions-Zeit-Daten (rechts) in Abbildung 5.10 zeigen.

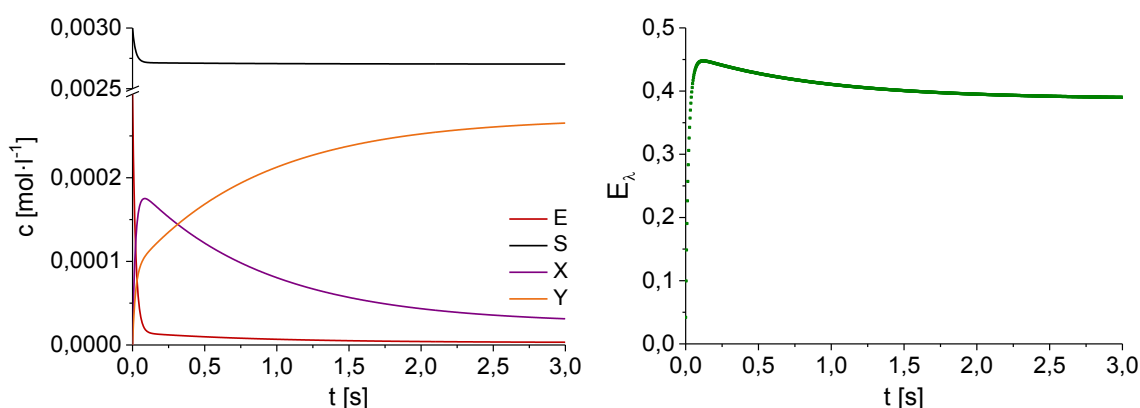


Abbildung 5.10: Simulierter Konzentrations-Zeit-Verlauf der Umsetzung von  $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Substrates AMe (1:10) mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = 10600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_2 = 5300 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_{-1} = 3,2 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-2} = 0,15 \text{ s}^{-1}$  aus Referenz [40] (links). Aus den Konzentrations-Zeit-Daten mit den willkürlich gewählten Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_E = 140 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\varepsilon_X = 1760 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  und  $\varepsilon_Y = 1260 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  berechnete Extinktion nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz (rechts).

Durch die im Vergleich zu den Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen großen Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktionen ( $k_1 = 10600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_2 = 5300 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) wird zunächst der Solvenskomplex fast vollständig zu den Katalysator-Substrat-Komplexen umgesetzt, dann erst setzt die Gleichgewichtseinstellung der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe untereinander ein. Da  $k_1$  doppelt so groß ist wie  $k_2$  wird zunächst auch etwa doppelt so viel Komplex (X) im Vergleich zu Komplex (Y) gebildet. Der Punkt, an dem der Solvenskomplex (E) nahezu vollständig in die beiden Katalysator-Substrat-Komplexe (X) und (Y) umgewandelt wurde, entspricht dem Maximum im dargestellten Extinktions-Zeit-Verlauf. Ist nun der Solvenskomplex (E) praktisch vollständig verbraucht, beginnt die Rückreaktion der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe (X) und (Y) zum Solvenskomplex (E) sowie zum



Substrat (S). Aufgrund der rund 20-mal größeren Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation von (X) ( $k_{-1} = 3,2 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-2} = 0,15 \text{ s}^{-1}$ ) wird mehr Komplex (X) zum Solvenskomplex (E) zurückgebildet als vom Komplex (Y) ausgehend. Aus dem neu entstandenen Solvenskomplex (E) bilden sich folglich sehr schnell wieder die Komplexe (X) und (Y). Allerdings wird der Komplex (X) nur doppelt so schnell gebildet wie der Komplex (Y) ( $k_1 = 10600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_2 = 5300 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), sodass demnach insgesamt die Konzentration an Komplex (X) ab- und an Komplex (Y) zunimmt. Die Tatsache, dass dies in einer Extinktionsänderung zu sehen ist, spricht dafür, dass beide Katalysator-Substrat-Komplexe deutlich unterschiedliche Extinktionskoeffizienten besitzen. In diesem Fall ist der Wert für  $\varepsilon_X$  höher als der für  $\varepsilon_Y$ . Je größer die Differenz zwischen den beiden Extinktionskoeffizienten ist, desto größer wird auch die sichtbare Änderung im Extinktions-Zeit-Verlauf sein, allerdings nur wenn  $\varepsilon_X$  den Größeren der beiden Extinktionskoeffizienten darstellt. Von daher sollten nur Bereiche des gemessenen Reaktionsspektrums ausgewertet werden, in denen auch eine signifikante Änderung beobachtet wird.<sup>[lii]</sup>

In den vorliegenden UV/Vis-Reaktionsspektren ist die größte Extinktionsänderung bei der Wellenlänge 400 nm zu verzeichnen. In Abbildung 5.9 rechts ist dargestellt, dass die Extinktion zunächst zunimmt, ehe nach einem Maximum die Werte der Extinktion wieder kleiner werden. In Abbildung 5.11 ist der Teil, in dem die Extinktion abnimmt als normierte Extinktion  $(E_\lambda - E_\infty)/(E_0 - E_\infty)$  gegen die Zeit aufgetragen und nichtlinear nach einem Kinetikmodell 1. Ordnung angepasst.

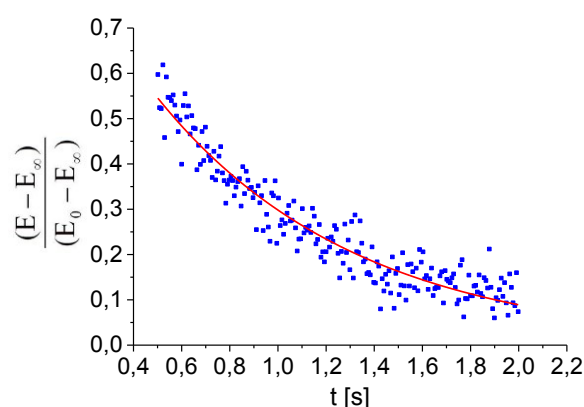


Abbildung 5.11: Nichtlinearer Ausgleich der Wellenlänge 400 nm aus den UV/Vis-Reaktionsspektren in Abbildung 5.9 links zur Bestimmung von  $k_{\text{obs}2}$  nach Gleichung (5.18).

Es ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{obs}2} = 1,21 \text{ s}^{-1}$  und entspricht dabei, dem in Gleichung (5.18) dargestellten Zusammenhang. Die ausführliche Ableitung ist im Anhang der vorliegenden Dissertation aufgeführt (Kapitel 7.5.2.5).

$$k_{\text{obs}2} = k_{-2} + \frac{k_{-1} - k_{-2}}{\frac{k_{\text{hin}}}{k_2}} \quad (5.18)$$

<sup>[lii]</sup> Es wurden ebenso Simulationen mit vertauschten Extinktionskoeffizienten, also  $\varepsilon_X = 1260 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  und  $\varepsilon_Y = 1760 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , durchgeführt. Hierbei wurden wieder zwei verschiedene Reaktionsteile dargestellt. Jedoch ist in diesem Fall die Gleichgewichtseinstellung der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe in einer weiteren Extinktionszunahme zu erkennen. Dies erschwert eine Separierung von Hin- und Rückreaktion.



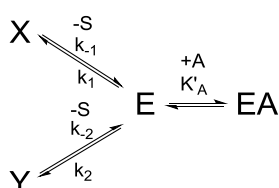
Damit konnte zwar eine neue eigenständige Methode, die bis dato noch nicht bekannt war, entwickelt werden, jedoch weist diese deutliche Grenzen auf. Einerseits funktioniert sie nur in Wellenlängenbereichen, in denen sich die Reinspektren der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe deutlich unterscheiden und andererseits müssen sich ebenso die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation der Katalysator-Substrat-Komplexe deutlich unterscheiden. Außerdem zeigte sich in der praktischen Auswertung, von dem in diesem Kapitel dargestellten Versuch, dass die für jede Wellenlänge separat erhaltenen Werte für  $k_{\text{obs}2}$  deutlich schwanken. Es wurde nicht bei allen betrachteten Wellenlängen das gleiche einheitliche Ergebnis erzielt. Eine wesentliche Ursache dafür ist die im Vergleich zum Rauschen sehr kleine Änderung in der registrierten Extinktion ( $\Delta E_{\lambda} = 0,02$ ). Außerdem konnte die Auswertung von simulierten Daten zeigen, dass es schwierig ist, den Teil der Extinktions-Zeit-Kurve zu bestimmen, an dem der nichtlineare Ausgleich erfolgen soll. Denn wichtig ist, dass kein störender Solvenskomplex (E) mehr vorliegt. Von daher sollten für die Auswertung nur Daten, die deutlich nach dem Maximum im Extinktions-Zeit-Verlauf aufgenommen wurden, genutzt werden. Wird jedoch ab einem zu späten Zeitpunkt ausgewertet, gehen wichtige Informationen aus den ersten Datenpunkten mit der größeren Änderung in der Extinktion verloren. Die Simulationen zeigten leider auch, dass es unter praktischen Messbedingungen kaum möglich ist, den Solvenskomplex (E) ganz auszuschließen. Bei den Substratüberschüssen, die in den Versuchen genutzt wurden, sind für das betrachtete Reaktionssystem des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit dem Substrat AMe ebenso immer noch 2 % bis 6 % Solvenskomplex (E) vorhanden, wenn die Gleichgewichtseinstellung der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe untereinander einsetzt. Um diesen störenden Anteil an Solvenskomplex (E) weiter zu reduzieren, müssten deutlich größere Überschüsse an Substrat eingesetzt werden. Diese würden jedoch dazu führen, dass die Reaktion so schnell wird, dass sie nicht mehr mit der zur Verfügung stehenden stopped-flow Technik verfolgt werden kann.

Von daher muss konstatiert werden, dass zwar eine neue Methode entwickelt wurde, diese jedoch leider keinen allgemeingültigen Charakter aufweist. Es wird also weiterhin nach alternativen Möglichkeiten gesucht.

#### **5.4.5 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe $k_{-1}$ und $k_{-2}$ durch Zugabe eines Komplexbildners**

Eine Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation des Major-Substratkomplexes  $k_{\text{maj}}$  wurde bereits von *Halpern* und *Landis* erarbeitet und in Referenz [40] beschrieben. Dabei wurde jedoch das Ergebnis von Bruttomessungen dem Major-Substratkomplex alleine zugeschrieben und die entsprechende Betrachtung war daher nur unter der Voraussetzung, dass der Minor-Substratkomplex vernachlässigt werden kann, möglich. Dieser Lösungsansatz wurde aufgegriffen und ebenfalls angewendet, allerdings ohne auf diese Vereinfachungen und Randbedingungen angewiesen zu sein. Außerdem wurden in dieser Arbeit Lösungsvorschläge entworfen und auf ihre Anwendbarkeit getestet, auch die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation des Minor-Substratkomplexes auf diesem Weg zu ermitteln.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe können deutlich kleiner als die der Bildung der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe sein, wie das in dieser Arbeit betrachtete Reaktionsbeispiel zeigt (Unterschied um den Faktor  $10^4$  bis  $10^5$ ). So ist die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation, ausgehend von der Umsetzung des Solvenskomplexes (E) mit dem prochiralen Olefin (S), praktisch kaum möglich. Halpern und Landis wählten daher den Ansatz, eine equilibrierte Lösung der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe mit einem guten Komplexbildner umzusetzen. Dieser bildet in einer Folgereaktion, mit dem Solvenskomplex (E) als Zwischenprodukt, aus den beiden Katalysator-Substrat-Komplexen einen neuen stabilen Komplex (EA). Werden starke Komplexbildner wie beispielsweise Aromaten oder besser Diolefine in großem Überschuss eingesetzt, sollte die Bildung des Solvenskomplexes (E) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktionssequenz sein (Schema 5.4).



Schema 5.4: Schematische Darstellung der Komplexbildung ausgehend von einer equilibrierten Lösung der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe durch Umsetzung mit einem starken Komplexbildner.

Zunächst wurde der mathematische Zusammenhang dieses Lösungsansatzes abgeleitet (Kapitel 7.5.2.6) und dann die Umsetzung mit simulierten Datensätzen überprüft. Abbildung 5.12 zeigt die simulierten Konzentrationen (links) und die simulierte Extinktion (rechts) in Abhängigkeit von der Zeit für die Ausgangsbedingungen:  $[X]_0 = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $[Y]_0 = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $[A]_0 = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $k_{-1} = 3,2 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-2} = 0,15 \text{ s}^{-1}$ ;  $K'_A = 100 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\varepsilon_E = 1400 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\varepsilon_X = 1000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\varepsilon_Y = 1100 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\varepsilon_A = 0 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\varepsilon_{EA} = 1600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Das Konzentrationsverhältnis  $[X] : [Y]$  und die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{-1}$  und  $k_{-2}$  entsprechen dabei den Werten der literaturbekannten Modellreaktion des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit dem Substrat AMe. Bei den Extinktionskoeffizienten wurde darauf geachtet, dass sich  $\varepsilon_X$  und  $\varepsilon_Y$  ähnlich sind. Für die Komplexbildung wurden die in der Arbeitsgruppe Heller ermittelten Daten für die Bildung und die Dissoziation des Aromatenkomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Toluol})]\text{BF}_4$  genutzt.<sup>[23]</sup>

Im Konzentrations-Zeit-Verlauf (Abbildung 5.12 links) ist erkennbar, dass der Komplex (X) deutlich früher als der Komplex (Y) abgebaut ist und die Konzentration des Solvenskomplexes (E) stationär etwa null ist. Die Konzentrationen der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe werden schließlich auch null. Es setzen sich alle Rhodiumspezies praktisch vollständig zum Aromatenkomplex (EA) um. Da der Komplex (X) relativ schnell verbraucht ist, entspricht also die Umsetzung ab einer Sekunde bis zum Ende vollständig der Reaktion des Komplexes (Y) über den Solvenskomplex (E) zum Aromatenkomplex (EA). Der erste Teil der Reaktion (orangefarbene Kurve in Abbildung 5.12 rechts) ist also der Umsetzung *beider* Komplexe zuzuschreiben und der zweite Teil (violette

Kurve) zeigt dann nur noch dem Abbau des Katalysator-Substrat-Komplexes (Y) *alleine* zum Aromatenkomplex (EA).

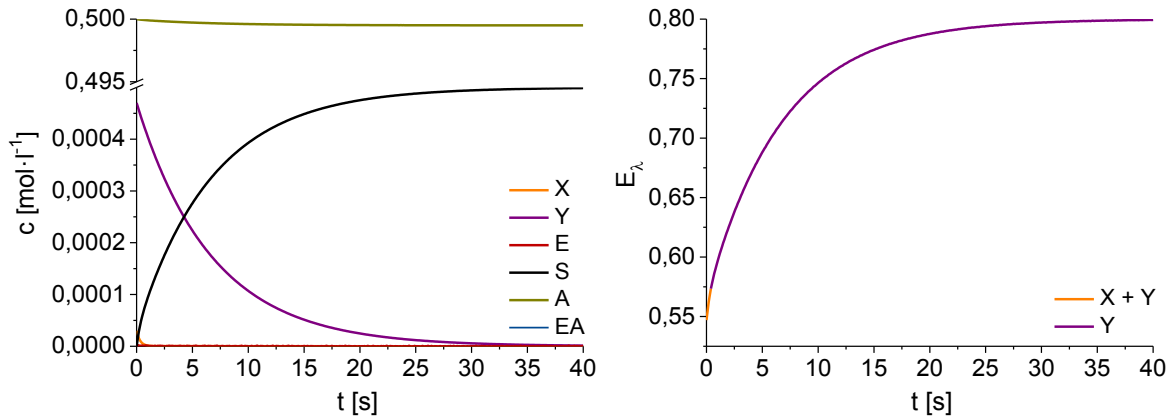


Abbildung 5.12: Simulierter Konzentrations-Zeit- (links) und Extinktions-Zeit-Verlauf (rechts) unter den im Text genannten Bedingungen.

Für die Auswertung der Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit über den gesamten Reaktionszeitraum wurde die folgende Gleichung (5.19) abgeleitet, deren Herleitung sich im Anhang (Kapitel 7.5.2.6) befindet.

$$E_\lambda = E_{\text{end}} - [X]_0 \cdot (\varepsilon'_{EA} + \varepsilon'_E - \varepsilon_X) (e^{-k_1 t}) - [Y]_0 \cdot (\varepsilon'_{EA} + \varepsilon'_E - \varepsilon_Y) (e^{-k_2 t}) \quad (5.19)$$

Sie beschreibt den gesamten Extinktions-Zeit-Verlauf. Als sinnvoll hat sich dabei für die Auswertung herausgestellt, zunächst den zweiten Teil isoliert (violetter Teil der Kurve in Abbildung 5.12 rechts), also nur noch die Umsetzung des einen Katalysator-Substrat-Komplexes (Y), nach Gleichung (5.20) auszuwerten und anschließend die bestimmten Werte für  $k_2$  und  $E_{\text{end}}$  direkt bei der Auswertung der gesamten Reaktion nach Gleichung (5.19) einzusetzen. Dies ist darin begründet, dass der vordere Teil mit der parallelen Umsetzung beider Katalysator-Substrat-Komplexe aufgrund seiner schnellen und vor allem geringen Änderung schwierig auszuwerten ist. Daher ist es hilfreich, für die Anpassung, zwei Variablen durch bereits bestimmte Größen ersetzen zu können.

$$E_\lambda = E'_{\text{end}} - [Y]_0 \cdot (\varepsilon'_{EA} + \varepsilon'_E - \varepsilon_Y) (e^{-k_2 t}) \quad (5.20)$$

Das Problem, dass einer der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe sehr schnell vollständig abreagiert, muss aber nicht für alle zu untersuchenden Systeme gelten. Abbildung A 52 zeigt beispielhaft die simulierten Daten für einen für die Auswertung günstigeren Verlauf der Extinktion und der Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit. Dazu wurden im Vergleich zu der vorherigen Simulation lediglich die beiden Ausgangskonzentrationen der Katalysator-Substrat-Komplexe (X) und (Y) vertauscht.<sup>[liii]</sup> Es sind die beiden oben beschriebenen zwei Abschnitte im Extinktions-Zeit-Verlauf sehr gut separat ausgeprägt (Abbildung A 53) und folglich gut auswertbar.

<sup>[liii]</sup> Das würde dem durch Heller *et al.* für einzelne  $\beta$ -Aminosäuren belegten und nicht auszuschließenden Schlüssel-Schloss-Prinzip, entsprechen.<sup>[90d,91]</sup>

Die Auswertung der simulierten Daten mit den in diesem Abschnitt beschriebenen Gleichungen ergab die für die Simulationen verwendeten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{-1}$  und  $k_{-2}$ . Dabei fiel allerdings auf, dass es von großer Bedeutung ist, mit starken Komplexbildnern ( $K'_A \geq 100 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) und besonders mit hohen Überschüssen an Komplexbildner (Verhältnis  $[Rh]_0 : [A]_0$  ab 1:1000) zu arbeiten. Diese Befunde sollten nun in den Experimenten berücksichtigt werden.

Es wurden praktische Versuche zur Komplexbildung sowohl mit den aromatischen Substraten Toluol und Anilin, als auch den Diolefinen Cyclooctadien (COD) und Norbornadien (NBD) durchgeführt. Zunächst wird der Versuch zur Komplexbildung mit Toluol dargestellt.<sup>[liv]</sup>

Es wurden die Katalysator-Substrat-Komplexe  $[Rh(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit Toluol im Verhältnis 1:1700 in MeOH umgesetzt und die Reaktion wurde, weil eine sehr schnelle Reaktion zu erwarten war, mit der Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur verfolgt. Abbildung 5.13 zeigt die UV/Vis-Reaktionsspektren (links) und das dazugehörige Extinktionsdiagramm mit der Referenzwellenlänge 450 nm (rechts). Im Extinktionsdiagramm sind die zwei verschiedenen Reaktionsteile separat zu erkennen. Der jeweils erste Extinktionswert liegt mehr oder weniger deutlich nicht auf der jeweiligen Geraden mit den anderen Messwerten der Extinktion und stellt den ersten Teilschritt der Reaktion dar. Die dann folgende Gerade entspricht dem Teil, in dem nur noch der zweite Katalysator-Substrat-Komplex (Y) zum Aromatenkomplex (EA) reagiert.

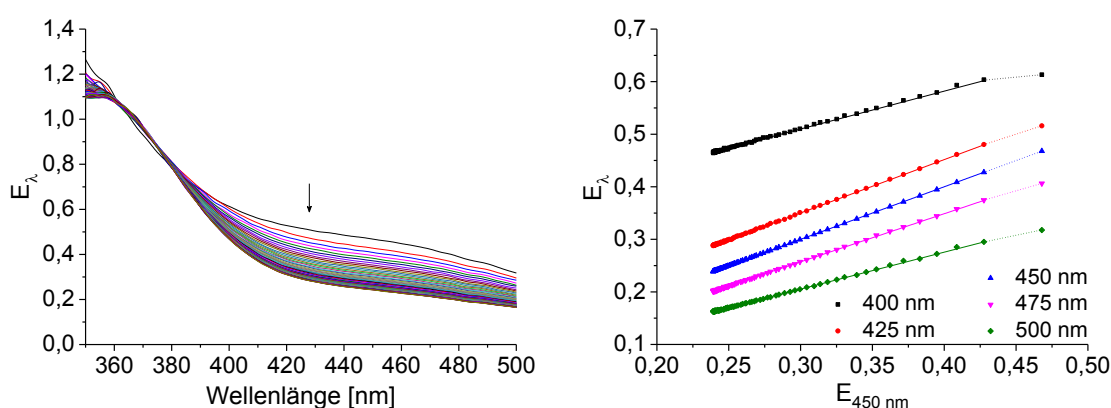


Abbildung 5.13: UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung von  $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  der Katalysator-Substrat-Komplexe  $[Rh(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit  $5,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Toluol (1:1700) in MeOH (links) und das dazugehörige Extinktionsdiagramm mit der Referenzwellenlänge 450 nm (rechts).

Die Abbildung A 54 zeigt den Extinktions-Zeit-Verlauf beispielhaft für die Wellenlänge 450 nm. Die beiden Reaktionsteile sind nur schwer zu unterscheiden. Bei der Auswertung wird zunächst der zweite Teil der Reaktion, also die Umsetzung des zweiten alleine verbliebenen Katalysator-Substrat-Komplexes (Y), nach Gleichung (5.20) verfolgt. Es ergibt sich ein Wert für die gesuchte Geschwindigkeitskonstante von  $k_{-2} = 0,15 \text{ s}^{-1}$ . Diese stimmt mit dem  $k_{-1\text{maj}}$  aus der Publikation von Halpern und Landis<sup>[40]</sup> exakt überein.

<sup>[liv]</sup> Halpern und Landis führten die von ihnen beschriebenen Versuche der Komplexbildung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation des Major-Substratkomplexes ebenfalls mit Toluol durch. Der analoge Versuch in dieser Arbeit soll die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus Referenz [40] zeigen.

Dieser Versuch wurde jeweils zweimal für fünf verschiedene Rhodium:Toluol-Verhältnisse durchgeführt. Im Mittel ergab sich eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_2 = 0,16 \text{ s}^{-1}$ . Die Auswertung des ersten Teiles der Reaktion, um auch die zweite Geschwindigkeitskonstante  $k_{-1}$  zu bestimmen, gestaltete sich deutlich schwieriger. Mit Toluol als Komplexbildner konnte kein einheitliches Ergebnis erzielt werden. Eine Ursache dafür ist, dass der von Anfang an vorhandene Solvenskomplex die Auswertung stört. Bei den Konzentrationsbereichen, die für die UV/Vis-Messungen eingesetzt werden ( $[Rh]_0 = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ), liegt nach dem Auflösen der Kristalle des Komplexes  $[Rh(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  neben den beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexen auch immer in einem beträchtlichen Maß der Solvenskomplex  $[Rh(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  im Gleichgewicht vor. Bei Kenntnis der Bruttostabilitätskonstante  $K_{\text{tot}}$  kann der Anteil des Solvenskomplexes für beliebige Ausgangskonzentrationen nach Gleichung (5.21) berechnet werden.<sup>[101]</sup>

$$[E] = -\frac{K_{\text{tot}} \cdot ([S]_0 - [E]_0) + 1}{2 \cdot K_{\text{tot}}} \pm \sqrt{\left(\frac{K_{\text{tot}} \cdot ([S]_0 - [E]_0) + 1}{2 \cdot K_{\text{tot}}}\right)^2 + \frac{[E]_0}{K_{\text{tot}}}} \quad (5.21)$$

Im Fall des oben beschriebenen Versuches ( $[Rh]_0 = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $K_{\text{tot}} = 37000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) beträgt der Anteil an Solvenskomplex  $[Rh(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  26 %! Die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des Aromatenkomplexes aus dem Solvenskomplex und Toluol wurde mit  $7,37 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  bestimmt, die der Dissoziation des Aromatenkomplexes  $[Rh(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Toluol})]\text{BF}_4$  beträgt  $4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[23]</sup> Damit ist die Bildung des Aromatenkomplexes nicht schnell genug, als dass die Abreaktion des Solvenskomplexes augenblicklich bei Registrierung des ersten Spektrums bereits abgeschlossen ist. Sie überlagert dadurch als zusätzliche dritte Reaktion die Abreaktion der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe in den ersten Sekunden der verfolgten Reaktion.

Zur Lösung dieses Problemes wurden mehrere Ansätze probiert. Eine Möglichkeit ist, beim Auflösen der Kristalle des Komplexes  $[Rh(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  einen Überschuss des Substrates AMe dazuzugeben, um folglich das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe zu verschieben. Allerdings würde das überschüssige Substrat dann auch eine Konkurrenzreaktion zur gewünschten Komplexbildung bewirken. Es würde mit dem Aromaten um den nach Schema 5.4 intermediär gebildeten Solvenskomplex (E) konkurrieren und damit zum Teil wieder zur Bildung der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe (X) und (Y) führen. Diese zusätzliche immer wiederkehrende Teilreaktion macht eine Auswertung zunehmend komplexer.

Eine deutlich bessere Alternative stellt die Verwendung eines Komplexbildners dar, mit dem die Bildung des Komplexes (EA) so schnell abgeschlossen ist, dass bereits ab dem ersten registrierten Messpunkt kein Solvenskomplex mehr detektiert werden kann. Deshalb sollte nach Ergebnissen aus Referenz [23] Anilin als Komplexbildner eingesetzt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung und Dissoziation des Aromatenkomplexes  $[Rh(\text{DIPAMP})(\text{Anilin})]\text{BF}_4$  wurden mit  $k_A = 341 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{-A} = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  bestimmt, welches eine gute Eignung des Anilins für eine schnelle Komplexbildung versprach. Allerdings konnte bei der Umsetzung der Katalysator-Substrat-Komplexe  $[Rh(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit einem 2900-fachen Überschuss von Anilin bei den UV/Vis-Messungen keine einheitliche Reaktion beobachtet werden. Die UV/Vis-Reaktionsspektren und das dazugehörige

Extinktionsdiagramm sind in Abbildung A 55 und Abbildung A 56 dargestellt. Über  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnte demonstriert werden, dass bei deutlichen Anilin-Überschüssen parallel zum erwarteten Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Anilin})]\text{BF}_4$  noch ein weiterer, bisher unbekannter Komplex in beträchtlichem Umfang entsteht (Abbildung A 57).

Daraufhin sollte überprüft werden, ob die Bildung eines Diolefin-Komplexes schnell genug abläuft und ob auch der Diolefin-Komplex eine ausreichende Stabilität aufweist. Dazu wurde die Bildung des Diolefin-Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$  aus dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und dem Diolefin NBD UV/Vis-spektroskopisch (wegen der erwarteten schnellen Reaktion durch stopped-flow Messungen) quantifiziert. Die UV/Vis-Reaktionsspektren sind in Abbildung 5.14 links dargestellt.<sup>[iv]</sup> Dazu wurde der Solvenskomplex mit einem 100-fachen Überschuss an Diolefin umgesetzt, um die Reaktion 2. Ordnung auf eine Reaktion pseudo-1. Ordnung zu reduzieren. Durch mehrere Versuche mit variabler Diolefin-Konzentration konnte die gesuchte Geschwindigkeitskonstante aus dem Anstieg der Nullpunktsgerechten der Auftragung der experimentellen Pseudogeschwindigkeitskonstanten gegen die eingesetzten Diolefin-Konzentrationen ermittelt werden (Abbildung 5.14 rechts). Für die Bildung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$  wurde der Wert  $k_{\text{NBD}} = 1897 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ermittelt. Analoge Versuche wurden auch mit COD als Diolefin durchgeführt und ein Wert von  $k_{\text{COD}} = 4166 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  erhalten, Abbildung A 58 und Abbildung A 59.

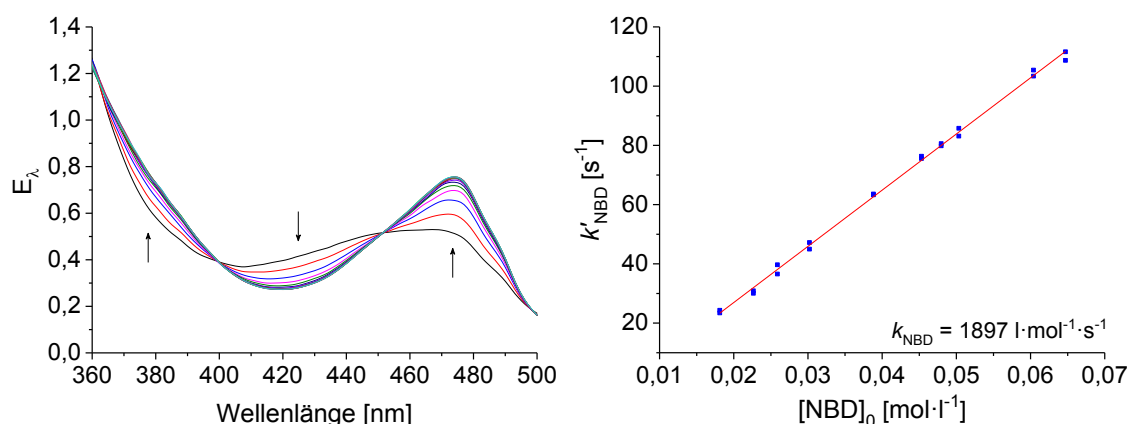


Abbildung 5.14: UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung von  $3,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit  $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Diolefins NBD (1:100) in MeOH (links). Auftragung der ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten gegen die eingesetzten Substratkonzentrationen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung (rechts).

Durch die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der Diolefin-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$  und  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$  aus dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  konnte nun berechnet werden, wie lange es dauert, bis der aus der Gleichgewichtseinstellung der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe vorliegende Solvenskomplex vollständig in den Diolefin-Komplex umgewandelt ist. Im Fall von NBD sind dies 4 ms, im Fall von COD gar nur 2 ms. Da die stopped-flow Diodenarray-Einheit eine

<sup>[iv]</sup> Die Methode ist der Referenz [100] entnommen. Dort wurden entsprechende Versuche jedoch mit den Liganden DPPB, DIOP und Ph- $\beta$ -glup-OH durchgeführt.

Totzeit von 8 ms aufweist, sollte sofort ab dem ersten registrierten Spektrum kein Solvenskomplex mehr detektierbar sein. Zwar liegt dann bereits von Anfang an der Diolenfinkomplex vor. Das stört die Auswertung jedoch nicht, da es als additives Glied in die Konstante  $E_{\text{end}}$  in Gleichung (5.19) miteingeht.

Daraufhin wurden die Versuche zur Komplexbildung ausgehend von einer equilibrierten Lösung der aufgelösten Kristalle des Katalysator-Substrat-Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit den Diolefinen COD und NBD in Analogie zum bereits beschriebenen Versuch mit Toluol durchgeführt. Entsprechende UV/Vis-Reaktionsspektren und deren Auswertungen sind im Anhang in Abbildung A 60 bis Abbildung A 65 dargestellt. Für die gesuchte Geschwindigkeitskonstante wurden  $k_{-2} = 0,17 \text{ s}^{-1}$  (mit COD) und  $k_{-2} = 0,18 \text{ s}^{-1}$  (mit NBD) als Ergebnis erhalten. Diese stimmen mit dem von *Halpern* und *Landis* bestimmten  $k_{-2} = 0,15 \text{ s}^{-1}$  gut überein und wurden daher für die Ermittlung von  $k_{-1}$  nach Gleichung (5.19) eingesetzt. Es konnte für einzelne Wellenlängen ein zum Ergebnis von *Halpern* und *Landis* analoger Wert von  $k_{-1} = 3,2 \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden. Bei anderen Wellenlängen ergaben sich jedoch deutliche Abweichungen (von bis zu 100 %). Insgesamt konnte also kein einheitliches Ergebnis erzielt werden. Als Ursache dafür ist die sehr kleine Änderung in der Extinktion zu nennen. Der Minor-Substratkomplex macht nur etwa 10 % der Gesamt-Rhodiumkonzentration aus, sodass die Änderung in der Extinktion nur geringfügig ist. Erschwerend kommt hinzu, dass der Minor-Substratkomplex im Modellbeispiel schon nach wenigen Zehntelsekunden vollständig verbraucht ist und damit nur eine geringe Anzahl an Messpunkten für die nichtlineare Anpassung nach Gleichung (5.19) vorliegt. Damit ist es leider nicht möglich, wie beabsichtigt, für dieses Reaktionssystem auch die Dissoziationskonstante des Minor-Substratkomplexes  $k_{-1}$  zu bestimmen. Allerdings sollte dies für andere Systeme, in denen Minor- und Major-Substratkomplex in ähnlicheren Konzentrationen untereinander vorliegen, gut zu realisieren sein.

#### 5.4.6 Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten $K_{\text{tot}}$

Durch Titration des Substrates zum Solvenskomplex lässt sich auch die Bruttostabilitätskonstante  $K_{\text{tot}}$  für die vorgelagerten Gleichgewichte der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine bestimmen. Dies wurde in Analogie zu *Halpern* und *Landis* durchgeführt.<sup>[40]</sup> Allerdings musste die vollständige Auswertung eigenständig erarbeitet werden, weil keine entsprechende Beschreibung in der Literatur vorhanden war. Die Titration und die Auswertung erfolgten im Wesentlichen wie es bereits in Kapitel 2.3.2 für die Rhodium-Aromatenkomplexe mit großen Stabilitätskonstanten beschrieben wurde.

Die Bruttostabilitätskonstante für die beiden Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  wurde durch UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Titration einer methanolischen AMe-Lösung zum Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in MeOH bestimmt. Abbildung 5.15 links zeigt die UV/Vis-Spektren der Titration. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch nichtlinearen Ausgleich als Iteration nach Gleichung (2.8). Abbildung 5.15 rechts zeigt dies beispielhaft für die Wellenlänge von 380 nm. Nach 89 Iterationen wurde ein Wert von  $K_{\text{tot}} = 38571 \text{ l mol}^{-1}$  ermittelt, der gut mit der Bruttostabilitätskonstanten übereinstimmt, die erhalten wird, wenn die von *Halpern* und *Landis* individuell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten in Gleichung (5.8) eingesetzt werden ( $K_{\text{tot}} = 38645 \text{ l mol}^{-1}$ ). Die

Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten  $K_{\text{tot}}$  funktioniert also doch besser als von *Halpern* und *Landis* in Referenz [40] beschrieben.

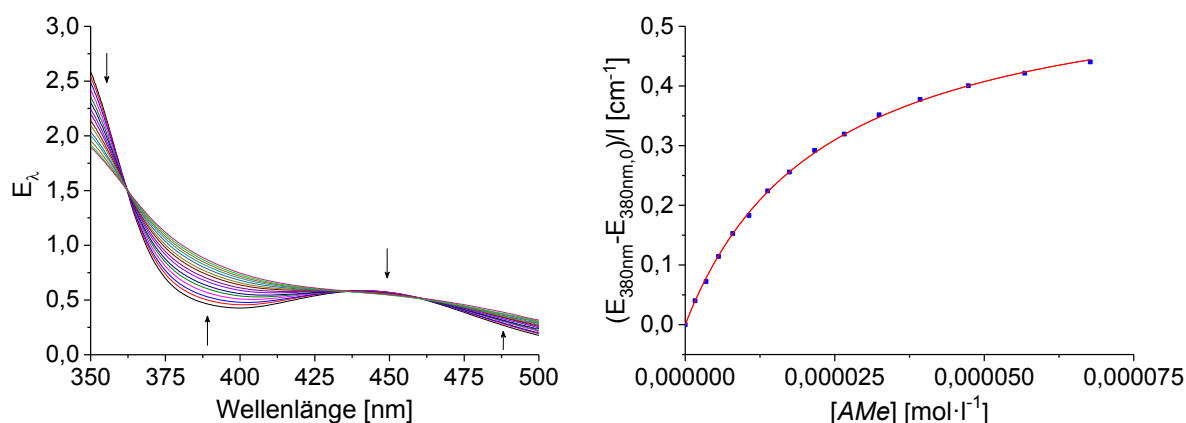


Abbildung 5.15: UV/Vis-Spektren der Titration einer methanolischen AMe-Lösung ( $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zum Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  ( $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in MeOH (links) und nichtlineare Anpassung nach Gleichung (2.8) für die Wellenlänge 380 nm (rechts).

## 5.5 Zusammenfassende Betrachtungen

Ein Ziel dieser Arbeit war es, eine allgemeingültigere Lösung zur Bestimmung der vier Geschwindigkeitskonstanten der vorgelagerten Gleichgewichte bei der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine mit kationischen Rhodium(I)-Komplexen zu entwickeln. Für die Ausarbeitung der Lösung und die entsprechenden Versuche wurde das Reaktionssystem des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit dem Substrat AMe als Modell gewählt, da dies das einzige Beispiel in der Literatur darstellt, bei dem die Bestimmung der relevanten Geschwindigkeitskonstanten überhaupt beschrieben ist. Die Tatsache, dass diese entsprechenden Untersuchungen aus der Literatur vor fast 30 Jahren durchgeführt wurden, aber seitdem keine weiteren Systeme in dieser Hinsicht so ausführlich quantitativ untersucht wurden, dokumentiert die schwierige Problematik. *Halpern* und *Landis* haben mit ihrer Arbeit aus dem Jahr 1987 eine herausragende Leistung vollbracht, auch wenn ihnen gewisse glückliche äußere Umstände, wie die große Stabilität der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe, das günstige Verhältnis der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe untereinander, sowie die Druckabhängigkeit der *ee*-Werte zuträglich waren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es leider nicht, die beabsichtigte allgemeingültige Lösung zur Bestimmung der gesuchten Geschwindigkeitskonstanten auf Basis der UV/Vis-Spektroskopie auszuarbeiten. Eine abgeleitete *geschlossene Lösung* des Problems war zu komplex. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus Konzentrations-Zeit-Daten konnte nicht realisiert werden, weil es auch auf verschiedensten Wegen nicht gelang, die Extinktionskoeffizienten der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe mit genügender Präzision zu bestimmen. Daraufhin wurde ein analoger Lösungsansatz wie in der Literatur, die vier gesuchten Geschwindigkeitskonstanten über vier linear unabhängige Bestimmungsgleichungen zu ermitteln, gewählt. Zwei der Bestimmungsgleichungen von *Halpern* und *Landis* wurden dabei übernommen und bestätigt. Eine weitere, die bei ihnen nur



unter bestimmten Randbedingungen anwendbar war, konnte allgemeingültig erweitert werden.

Für die vierte Bestimmungsgleichung wurden zwei separate Ansätze ausgearbeitet. Beide sind allerdings nicht allgemeingültig, sondern ebenfalls an gewisse Randbedingungen geknüpft. Bei der einen Methode sollten sich beide Katalysator-Substrat-Komplexe möglichst spektroskopisch unterscheiden, das heißt unterschiedliche Extinktionskoeffizienten aufweisen. Die Gleichgewichtseinstellung beider Katalysator-Substrat-Komplexe sollte ebenso möglichst verschieden schnell erfolgen. Die andere Methode sollte erfolgreich angewendet werden können, wenn beide Katalysator-Substrat-Komplexe im Gleichgewicht in sehr ähnlichen Konzentrationen vorliegen. Beide Voraussetzungen trafen leider nicht auf das untersuchte Modellsystem zu, sodass es bisher noch nicht gelungen ist, eine notwendige vierte Bestimmungsgleichung zu erarbeiten.

Eine alleinige allgemeingültige Lösung zur Bestimmung der vier Geschwindigkeitskonstanten der vorgelagerten Gleichgewichte konnte damit leider nicht erstellt werden, allerdings konnten zwei Methoden erarbeitet werden, die unter verschiedenen Voraussetzungen angewendet werden können. So kann beispielsweise durch NMR-Spektroskopie auch in Vorversuchen abgeschätzt werden (das Verhältnis der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe kann bestimmt werden), welche der vorgestellten Methoden genutzt werden kann. Wahrscheinlich würden sich Reaktionssysteme mit weniger stabilen Katalysator-Substrat-Komplexen besser für diese Untersuchungen eignen, welches in weiterführenden Arbeiten getestet wird. Zusätzlich wäre der Einsatz von Reaktionssystemen, bei denen beide Katalysator-Substrat-Komplexe in einem ähnlichen Verhältnis, wie beispielsweise bei dem Reaktionssystem des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{Et-DuPhos})(^i\text{PrOH})]\text{BF}_4$  mit dem Substrat 3-Acetylamino-3-phenylacrylsäuremethylester<sup>[90d]</sup> vorliegen, durchaus interessant.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden quantitative UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen verschiedener Rhodiumkomplex-katalysierter Reaktionen vorgestellt. Dabei wurde einerseits die unerwünschte Bildung inaktiver Aromatenkomplexe mit  $\eta^6$ -gebundenen Aromaten quantifiziert. Andererseits wurde die Bildung von Rhodiumkomplexen, die das Ergebnis der oxidativen Addition von Arylhalogeniden an kationische Rhodium-Solvenskomplexe sind, dargestellt. Aber auch die Bildung aktiver Katalysatorspezies aus relevanten Präkatalysatoren durch Ligandenaustauschreaktionen wurde quantitativ verfolgt. Außerdem sollte für ein System aus zwei vorgelagerten Gleichgewichten, wie es bei der asymmetrischen Hydrierung diskutiert wird, eine allgemeingültige Methode für die Bestimmung der vier relevanten Geschwindigkeitskonstanten entwickelt werden. Als analytische Methode wurde neben der NMR-Spektroskopie hauptsächlich die UV/Vis-Spektroskopie zur Quantifizierung eingesetzt. Dafür wurden je nach Anforderung an die zu verfolgenden Reaktionen entweder ein klassisches Spektrometer mit Lichtleiterein- und -auskopplung und Tauchoptrode oder eine Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Einheit genutzt.

Zunächst wurden als Ergänzung bereits bekannter Literaturdaten die Stabilitäten von Aromatenkomplexen des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP})(\eta^6\text{-Aromat})]\text{BF}_4$  bestimmt. In Gegenwart von Aromaten (aus dem Lösungsmittel, dem Substrat, dem Produkt oder einem Additiv) neigen kationische Rhodium-Solvenskomplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$ , häufig die aktiven Spezies im Katalysezyklus, zur Bildung von inaktiven gesättigten  $18\text{ e}^-$ -Aromatenkomplexen. Zur Quantifizierung ihrer Stabilität wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung und der Dissoziation des jeweiligen Aromatenkomplexes für die Liganden DPPE, DIPAMP, Me-DuPhos und TangPhos und die Aromaten Phenol, Ethylbenzol und Mesitylen durch Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Aromatenkomplex auf der einen Seite und Solvenskomplex und freiem Aromaten auf der anderen Seite durch stopped-flow UV/Vis-Spektroskopie ermittelt. Durch die jeweils elektronenschiebenden Substituenten am Aromaten sind diese Aromatenkomplexe deutlich stabiler als bisher quantifizierte Aromatenkomplexe mit Benzol und Toluol (z. B.  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Benzol})]\text{BF}_4$ :  $K' = 51\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Mesitylen})]\text{BF}_4$ :  $K' = 1490\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Es wird also deutlich mehr Rhodium als inaktiver Aromatenkomplex gebunden und steht damit nicht mehr für die eigentliche Katalyse zu Verfügung. Mit Ethylbenzol als Aromaten wurden die jeweiligen Stabilitätskonstanten ebenso über UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Titration bestimmt. Für Rhodium-Aromaten- und Rhodium-Substratkomplexe mit größeren Stabilitätskonstanten wurde in Ergänzung zur üblichen Auswertung der Titrationsspektren eine verbesserte iterative Methode angewandt.

Zur Ermittlung von Stabilitätskonstanten der Aromatenkomplexe, die eine kleine Stabilität erwarten lassen, wurden Aromaten mit elektronenziehenden Substituenten eingesetzt (DIPAMP als Ligand; die Arylhalogenide Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodbenzol als Aromaten). Für den Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Chlorbenzol})]\text{BF}_4$  wurde die Stabilitätskonstante über UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Titration mit  $K' = 6\cdot 10^{-2}\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$  bestimmt. Es wurde also die erwartete kleine Stabilitätskonstante erhalten. Interessanterweise zeichnet sich der Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Chlorbenzol})]\text{BF}_4$  nicht nur durch eine

geringe Stabilität aus, sondern stellt vielmehr ein Zwischenprodukt der oxidativen Addition des Chlorbenzols an den Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  dar. So wurde die oxidative Addition der Arylhalogenide Chlor-, Brom- und Iodbenzol an den kationischen Rhodium-Solvenskomplex systematisch untersucht. Mit allen drei Arylhalogeniden konnten die Produkte der oxidativen Addition isoliert und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Mit Brom- und Chlorbenzol wurde die oxidative Addition  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Es konnte gezeigt werden, dass diese in Übereinstimmung mit literaturbekannten Thesen jeweils über den Aromatenkomplex als Zwischenprodukt abläuft. Die Produkte der oxidativen Addition wurden folglich als Katalysatoren in einer C-C-Bindungsbildungsreaktion eingesetzt. Mit DIPAMP als Bisphosphanligand und  $\text{PhB}(\text{OH})_2$  als Substrat wurden die höchsten Ausbeuten an gebildetem Biphenyl erzielt: 99 % mit Iodbenzol, 77 % mit Brombenzol und 8 % mit Chlorbenzol. Als Ursache für die schlechte Ausbeute bei Verwendung des Chlorbenzols konnte eine Produktinhibierung, durch Bildung des Aromatenkomplexes mit dem Reaktionsprodukt Biphenyl, bewiesen und quantifiziert werden ( $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})]\text{BF}_4$ ;  $K' = 162 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Desweiteren wurde die *in situ* Bildung von  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexen  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ , welche häufig als Präkatalysatoren in der homogenen Katalyse eingesetzt werden, ausgehend von  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Diolefinkomplexen  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  für die Bisphosphanliganden BINAP, SegPhos, DM-SegPhos und DiFluorPhos quantitativ untersucht. Mittels UV/Vis-Spektroskopie wurden die beiden Geschwindigkeitskonstanten der konkurrierenden irreversiblen Folgereaktion 2. Ordnung bestimmt. Dabei zeigte sich, dass der Austausch des ersten Diolefinliganden deutlich schneller abläuft als der des zweiten, sowie der vollständige Ligandenaustausch deutlich länger dauert als allgemein angenommen. In Abhängigkeit vom Liganden werden unter Standardreaktionsbedingungen ( $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol } [\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  und  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$  Ligand in 5 ml Lösungsmittel) bis zu 30 min für die vollständige Bildung des  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  benötigt. Die Bildung des gewünschten Präkatalysators ist also keinesfalls „augenblicklich“ nach der Durchmischung der einzelnen Komponenten abgeschlossen, wovon in der Literatur üblicherweise ausgegangen wird. Weiterhin wurde auch die Bildung eines ungewöhnlichen bisher kaum beschriebenen monomeren, fünffach koordinierten Komplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$  für den Liganden DPPP quantifiziert. Die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung dieser Spezies aus dem Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  konnte in Abhängigkeit von THF/Diolefin-Lösungsmittelgemischen bestimmt werden. Außerdem konnte durch die kinetische Analyse erstmals gezeigt werden, dass diese Reaktion durch ihr Produkt, den Komplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$ , autokatalytisch beschleunigt wird. Darüber hinaus konnte durch die Untersuchungen belegt werden, dass der fünffach koordinierte Komplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$  extrem schnell und *parallel* zur Ligandenaustauschreaktion *direkt* aus dem Ausgangskomplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  gebildet wird und somit eigentlich eher ein Zwischenprodukt auf dem Weg zum Bisphosphan-Neutralkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  darstellt.

Schließlich sollte in dieser Arbeit eine allgemeingültige Methode zur Bestimmung der vier relevanten Geschwindigkeitskonstanten zweier vorgelagerter Gleichgewichte, wie sie bei der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine als einen der am besten verstandenen

Selektionsprozesse in der homogenen Katalyse diskutiert werden, entwickelt werden. Zunächst wurde eine geschlossene Lösung abgeleitet, die jedoch für die Auswertung experimenteller Daten eine zu hohe Komplexität aufwies. Anschließend wurde versucht, die Geschwindigkeitskonstanten aus entsprechenden Konzentrations-Zeit-Daten zu ermitteln. Dafür war es notwendig, die Extinktionskoeffizienten der beteiligten absorbierenden Spezies zu bestimmen. Für die beiden Katalysator-Substrat-Komplexe gelang dies trotz vielfältiger Lösungsansätze nicht mit ausreichender Genauigkeit. Schließlich sollten die vier relevanten Geschwindigkeitskonstanten aus vier linear unabhängigen Bestimmungsgleichungen ermittelt werden. Zwei bereits literaturbekannte Bestimmungsgleichungen konnten bestätigt werden. Eine dritte, die bis dato nur unter bestimmten Voraussetzungen gültig war, konnte allgemein zugänglich gelöst werden. Für die vierte Bestimmungsgleichung wurden zwei verschiedene Lösungsansätze ausgearbeitet, die beide zwar nicht allgemeingültig sind, jeder Einzelne jedoch unter grundlegend verschiedenen Voraussetzungen anwendbar sein sollte. Der erste Lösungsansatz kann erfolgreich angewendet werden, wenn sich beide Katalysator-Substrat-Komplexe möglichst spektroskopisch unterscheiden, das heißt unterschiedliche Extinktionskoeffizienten aufweisen und die Gleichgewichtseinstellung beider Katalysator-Substrat-Komplexe möglichst verschieden schnell erfolgt. Der zweite Lösungsansatz ist für Systeme geeignet, bei denen beide Katalysator-Substrat-Komplexe im Gleichgewicht in sehr ähnlichen Konzentrationen vorliegen. Für das literaturbekannte, in dieser Arbeit untersuchte, Modellsystem (Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit Substrat AMe in MeOH) traf jedoch leider keine der beiden notwendigen Voraussetzungen zu, sodass es bisher nicht gelungen ist, die vier gesuchten Geschwindigkeitskonstanten anders als bisher beschrieben zu bestimmen. In weiterführenden Versuchen mit alternativen Systemen sind jedoch positive Ergebnisse bei der Anwendung der entwickelten Auswertung zu erwarten.

## 7 Anhang

### 7.1 Experimenteller Teil

#### 7.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle in dieser Dissertation dargestellten Arbeiten wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit mittels Schlenktechnik durchgeführt.<sup>[104]</sup> Als inertes Schutzgas wurde in allen Versuchen Argon verwendet. Die stopped-flow UV/Vis-Experimente wurden in einer Glovebox durchgeführt.

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden vorgetrocknet gekauft und durch Rückflusskochen unter Argon auf Magnesiumspänen (MeOH) bzw. mit Benzophenon/Natrium (THF, Diethylether) getrocknet und vor dem Verwenden unter Argon abdestilliert. DMSO wurde von Molsieben abdestilliert. Die deuterierten Lösungsmittel (MeOH-d<sub>4</sub>, THF-d<sub>8</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>) wurden unter Argon über CaH<sub>2</sub> getrocknet und destilliert. Anschließend wurde das Lösungsmittel in fünf Zyklen mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, mit Argon sekuriert und wieder aufgetaut, um den Sauerstoff zu entfernen.

Die Diolefin Komplexe [Rh(DIPAMP)(NBD)]BF<sub>4</sub> (Umicore 98 %), [Rh(Me-DuPhos)(COD)]BF<sub>4</sub> (Strem 98 %) und [Rh(TangPhos)(COD)]BF<sub>4</sub> (Sigma Aldrich 98 %) wurden kommerziell erworben und durch Umkristallisieren unter Argon aufgereinigt. Der Diolefin Komplex [Rh(DPPE)(NBD)]BF<sub>4</sub> wurde nach der Vorschrift in Referenz [105] in der Arbeitsgruppe synthetisiert. Die  $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Neutralkomplexe wurden von Frau *Meißner* im Rahmen ihrer Dissertation dargestellt.<sup>[81]</sup>

Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Komplexe an der Luft eingewogen und dann direkt unter Schutzgas gebracht. Die Lösungsmittel wurden über Stockbüretten oder gasdichte Hamilton-Spritzen (bei Volumina kleiner 1,0 ml) hinzugefügt. Die Durchführung der NMR-Experimente ist in Kapitel 7.1.4 und die der UV/Vis-Experimente in Kapitel 7.1.5 dargestellt. Die Versuche zur C-C-Bindungsbildung sind in Kapitel 7.1.6 beschrieben.

In den beschriebenen Versuchen verwendete Solvenskomplexe wurden jeweils unmittelbar zu Versuchsbeginn generiert. Dazu wurde der jeweilige Diolefin Komplex im koordinierenden Lösungsmittel gelöst und entsprechend der jeweils bestimmten Vorhydrierzeit das Diolefin durch Hydrieren unter Einleiten von gasförmigem Wasserstoff entfernt. Die konkreten Vorhydrierzeiten der einzelnen Diolefin Komplexe finden sich beispielsweise in Referenz [5a,e]. Abschließend wurde durch dreimaliges Ausfrieren und Sekurieren die Wasserstoff-Atmosphäre gegen Argon getauscht.

Der Solvenskomplex [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> musste nicht bei jedem Versuch aus dem entsprechenden Diolefin Komplex generiert werden, da er auch beim Lösen des Aromaten-verbrückten dimeren Komplexes [Rh(DIPAMP)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> im koordinierenden Lösungsmittel MeOH erhalten wird. Der dimere Komplex [Rh(DIPAMP)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wird durch Hydrieren des Diolefin Komplexes [Rh(DIPAMP)(NBD)]BF<sub>4</sub> in MeOH, anschließendes Einengen und Überschichten mit Diethylether kristallin isoliert. Der Vorteil des Aromaten-verbrückten

dimeren Komplexes gegenüber dem Solvenskomplex ist die geringere Empfindlichkeit, sodass sich dieser gut aufbewahren lässt.

## 7.1.2 Analysenmethoden

### 7.1.2.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die in dieser Dissertation beschriebenen UV/Vis-Spektren wurden mit zwei vom Aufbau verschiedenen Spektrometern registriert. Bei der Verfolgung der langsamen Reaktionen oder bei der Registrierung der Spektren der eingestellten Gleichgewichte bei den Titrationsen wurde das klassische Photometer CARY 4000 der Firma Varian genutzt. Anstelle einer Messküvette wurde ein sekurierbares und thermostatisierbares Gefäß mit Tauchoptrode und Lichtleiterein- und -auskopplung verwendet (Abbildung 1.1 links).<sup>[11,25]</sup>

Für die sehr schnellen Reaktionen (im Bereich von Millisekunden bis zu einigen Minuten) wurde eine Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Einheit genutzt. Mit dem Diodenarray MMS/100-1 der Firma J&M werden alle Wellenlängen gleichzeitig durch Photodioden auf dem Detektor registriert. Durch die Kopplung mit der stopped-flow Apparatur  $\mu$ SFM-20 der Firma Biologic können Spektren im Intervall von 5-8 ms registriert werden. Zur Gewährung der anaeroben Bedingungen befindet sich die stopped-flow Apparatur in einer Glovebox (Abbildung 1.1 rechts).<sup>[26]</sup>

### 7.1.2.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  und  $^{103}\text{Rh}$ ) wurden auf einem Bruker AV-300 oder einem AV-400 Spektrometer (Magnetfeldstärke 9,4 T) bei 294-298 K (wenn nicht anders angegeben) aufgenommen. Die Kalibrierung der  $^1\text{H}$ -NMR Signale erfolgte mit dem deuterierten Lösungsmittel als internem Standard. Für die chemische Verschiebung in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard verwendet. Die  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Verschiebungen wurden aus  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-Korrelationsspektren erhalten. Die Auswertung und Aufbereitung der gemessenen Spektren erfolgte mit der Software *Bruker NMR-TopSpin 3.2*.

### 7.1.2.3 Röntgenkristallstrukturanalyse

Einkristalle wurden zuvor unter Stickstoff in inertem Öl gelagert und mit Hilfe eines kalten  $\text{N}_2$ -Gasstromes auf das Diffraktometer transferiert. Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden bei tiefen Temperaturen auf einem STOE-IPDS II [ $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$ ] ( $[\text{Rh}(\text{Me-DuPHOS})(\eta^6\text{-Ethylbenzol})]\text{BF}_4$ ) oder einem Bruker Kappa APEX II Duo [ $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$ ] ( $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\eta^6\text{-Mesitylen})]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})_2]\text{[BF}_4\text{]}_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  und  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ) angefertigt. Die Strukturen wurden mit den direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELXL-97).<sup>[106]</sup> Zur Darstellung der Strukturen wurde XP (Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc.) mit dem Beobachtungskriterium  $I > 2\sigma(I)$  verwendet. Nicht-Wasserstoffatome wurden, mit Ausnahme der teilbesetzten Positionen des MeOH in  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})_2]\text{[BF}_4\text{]}_2$  mit anisotropen Temperaturfaktoren

verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in die theoretischen Positionen plaziert und mit dem Reitermodell verfeinert. Anteile von stark fehlgeordneten Lösungsmitteln wurden aus den Beugungsdaten von  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})]_2[\text{BF}_4]_2$  mittels PLATON/SQUEEZE<sup>[107]</sup> entfernt.

#### 7.1.2.4 Gaschromatographie

Die Ausbeuten an gebildetem Biphenyl (Kapitel 3.3) wurden über Gaschromatographie mit Mesitylen als internem Standard bestimmt. Die GC-Analysen wurden an einem Agilent HP-7890A Instrument mit Flammenionisationsdetektor und HP-5 Kapillarsäule (Polymethylsiloxane mit 5 % Phenylgruppen) durchgeführt. Als Trägergas wurde Argon eingesetzt.

#### 7.1.2.5 Massenspektrometrie

Die Analyse der Rhodium-Aromatenkomplexe mittels Massenspektrometrie erfolgte an einem Time-of-Flight LC/MS 6210 der Firma Agilent Technologies. Als Ionisation wurde die Elektronen-Spray-Ionisation eingesetzt. Die Komplexe der oxidativen Addition der Arylhalogenide an die kationischen Rhodium-Solvenskomplexe konnten leider nicht mittels Massenspektrometrie charakterisiert werden. Bei den einkernigen Komplexen wurde das koordinierte Lösungsmittel abgespalten und die zweikernigen Komplexe waren nicht stabil genug und sind in ihre monomeren Bausteine zerfallen.

#### 7.1.2.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem C/H/N/S Analysator 932 (Leco) durchgeführt.

#### 7.1.2.7 Mathematische Berechnungen

Die mathematische Auswertung der experimentellen Daten und die Simulationen wurden mit dem Programm MATLAB<sup>®</sup>, The Mathworks Inc., R2014B durchgeführt.

### 7.1.3 Synthese und Charakterisierung der in der Arbeit dargestellten Komplexe

#### 7.1.3.1 Aromatenkomplexe

Es wurden jeweils  $6,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Diolefin-Komplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{COD})]\text{BF}_4$  in 1,0 ml MeOH gelöst und durch Hydrieren des Diolefins in den aktiven Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  überführt. Der Komplex  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\text{COD})]\text{BF}_4$  wurde 1 Stunde und der  $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\text{COD})]\text{BF}_4$ -Komplex 15 min vorhydriert. Anschließend wurde die jeweilige Reaktionslösung drei mal ausgefroren und sekuriert, um den überschüssigen Wasserstoff zu entfernen. Der jeweilige Solvenskomplex wurde mit einem 300-fachen Überschuss Aromat versetzt und für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit Diethylether überschichtet und der Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\eta^6\text{-Aromat})]\text{BF}_4$  fiel nach einigen Tagen in kristalliner Form aus.

#### $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\eta^6\text{-Ethylbenzol})]\text{BF}_4$

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$ , 297 K,  $\delta$  in ppm): 7,54-7,60 (m, 4H, CH (Ligand)); 6,84-6,89 (m, 2H, CH (Aromat)); 6,76-6,81 (m, 1H, CH (Aromat)); 6,15-6,22 (m, 2H, CH (Aromat)); 2,61-2,75 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  (Aromat)); 2,47-2,58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  (Ligand)); 2,24-2,47 (m, 4H, CH (Ligand)); 2,13-2,24 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  (Ligand)); 1,65-1,78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  (Ligand)); 1,44-1,58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  (Ligand)); 1,31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  (Aromat)); 1,17-1,26 (m, 6H,  $\text{CH}_3$  (Ligand)); 0,75-0,84 (m, 6H,  $\text{CH}_3$  (Ligand)).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$ , 297 K,  $\delta$  in ppm): 98,9 ( $J_{\text{P-Rh}} = 201,4$  Hz).

**MS (ESI-TOF)**: berechnet für  $\text{M}^+$  ( $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Rh}$ ): 515,1498; gefunden: 515,1497.

#### $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\eta^6\text{-Mesitylen})]\text{BF}_4$

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$ , 294 K,  $\delta$  in ppm): 6,29 (s, 3H, CH (Aromat)); 2,32 (s, 9H,  $\text{CH}_3$  (Aromat)); 1,22-2,22 (m, 14H, CH,  $\text{CH}_2$  (Ligand)); 1,16 (d, 18H,  $^t\text{Bu}$  (Ligand)).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$ , 294 K,  $\delta$  in ppm): 121,4 ( $J_{\text{P-Rh}} = 203,4$  Hz).

**MS (ESI-TOF)**: berechnet für  $\text{M}^+$  ( $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Rh}$ ): 509,1967; gefunden: 509,1968.



### 7.1.3.2 Produkte der oxidativen Addition

#### **[Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF<sub>4</sub>**

Es wurden  $1,5 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(DIPAMP)]BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> in 1,0 ml MeOH gelöst, mit 1,9 mmol Brombenzol versetzt und für etwa eine Stunde gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt, der Rückstand in 0,5 ml MeOH neu gelöst und die Reaktionslösung mit Diethylether überschichtet. Über Nacht fielen orangefarbene Kristalle aus.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 297 K,  $\delta$  in ppm): 7,11-7,89 (m, 18H, CH (Ligand)); 6,84-7,06 (m, 4H, CH (Phenyl)); 6,64-6,75 (m, 1H, CH (Phenyl)); 3,57-3,73 (m, 2H, CH<sub>2</sub> (Ligand)); 3,53 (s, 3H, CH<sub>3</sub> (OMe)); 3,40 (s, 3H, CH<sub>3</sub> (OMe, Ligand)); 3,38 (s, 3H, CH<sub>3</sub> (OMe, Ligand)); 3,01-3,29 (m, 2H, CH<sub>2</sub> (Ligand)).

**<sup>31</sup>P-NMR** (400 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 297 K,  $\delta$  in ppm): 86,5 ( $J_{\text{P-Rh}} = 155,3$  Hz); 83,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 131,0$  Hz).

**<sup>103</sup>Rh-NMR** (400 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 297 K,  $\delta$  in ppm): -1564.

**EA** (berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>BBBrF<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh (gefunden) in %): C 50,21 (50,15); H 4,45 (4,45).

#### **[Rh(DIPAMP)(Ph)(I)]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>**

Es wurden  $3,0 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(DIPAMP)]BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> in 1,0 ml MeOH gelöst, mit 18,0 mmol Iodbenzol versetzt und für etwa eine Stunde gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt, der Rückstand in 0,5 ml MeOH neu gelöst und die Reaktionslösung mit Diethylether überschichtet. Über Nacht fielen orangefarbene Kristalle aus.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 297 K,  $\delta$  in ppm): 7,17-7,99 (m, 36H, CH (Ligand)); 6,69-7,00 (m, 10H, CH (Phenyl)); 3,63 (s, 6H, CH<sub>3</sub> (OMe, Ligand)); 3,41-3,59 (m, 4H, CH<sub>2</sub> (Ligand)); 3,38 (s, 6H, CH<sub>3</sub> (OMe, Ligand)); 2,91-3,31 (m, 4H, CH<sub>2</sub> (Ligand)).

**<sup>31</sup>P-NMR** (400 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 297 K,  $\delta$  in ppm): 88,5 ( $J_{\text{P-Rh}} = 155,5$  Hz); 79,8 ppm ( $J_{\text{P-Rh}} = 125,9$  Hz).

**<sup>103</sup>Rh-NMR** (400 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 297 K,  $\delta$  in ppm): -1541.

**EA** (berechnet für C<sub>68</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub> (gefunden) in %): C 47,92 (47,74); H 3,90 (3,91).

**[Rh(DIPAMP)(Ph)(Cl)(MeOH)]BF<sub>4</sub>**

Es wurden  $4,5 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(DIPAMP)]BF<sub>4</sub>]₂ in 1,0 ml MeOH gelöst, mit 16,0 mmol Chlorbenzol versetzt und für sechs Tage bei 60 °C gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand in 0,5 ml MeOH neu gelöst. Nach Überschichten mit Diethylether fielen orangefarbene Kristalle aus.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 297 K,  $\delta$  in ppm): 7,09-7,84 (m, 18H, CH (Ligand)); 6,88-7,02 (m, 4H, CH (Phenyl)); 6,65-6,75 (m, 1H, CH (Phenyl)); 3,64-3,80 (m, 2H, CH<sub>2</sub> (Ligand)); 3,47 (s, 3H, CH<sub>3</sub> (OMe)); 3,42 (s, 3H, CH<sub>3</sub> (OMe, Ligand)); 3,38 (s, 3H, CH<sub>3</sub> (OMe, Ligand)); 3,03-3,32 (m, 2H, CH<sub>2</sub> (Ligand)).

**<sup>31</sup>P-NMR** (300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 297 K,  $\delta$  in ppm): 84,7 ( $J_{\text{P-Rh}} = 153,6$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 5,6$  Hz); 82,7 ppm ( $J_{\text{P-Rh}} = 132,9$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 5,5$  Hz).

**EA** (berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>BClF<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh (gefunden) in %): C 53,03 (52,85); H 4,70 (4,38).

**{[Rh(DPPE)(Ph)]<sub>2</sub>( $\mu$ -Br)<sub>3</sub>}<sup>+</sup>**

Es wurden  $4,0 \cdot 10^{-2}$  mmol [Rh(DPPE)(NBD)]BF<sub>4</sub> in 1,5 ml MeOH gelöst und 20 min hydriert. Nach dem Gasautausch durch dreimaliges Ausfrieren der Reaktionslösung wurde dieselbe mit 16,0 mmol Brombenzol versetzt und für etwa 16 Stunden gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand in 0,5 ml MeOH neu gelöst. Nach Überschichten mit Diethylether fielen gelbe Kristalle aus.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 296 K,  $\delta$  in ppm): 7,61-7,88 (m, 10H, CH (Ligand)); 7,44-7,55 (m, 6H, CH (Ligand)); 7,12-7,40 (m, 20H, CH (Ligand)); 6,95-7,05 (m, 4H, CH (Ligand)); 6,33-6,42 (t, 2H, CH (Phenyl)); 6,22-6,30 (d, 4H, CH (Phenyl)); 5,93-6,03 (t, 4H, CH (Phenyl)); 3,37-3,71 (m, 6H, CH<sub>2</sub> (Ligand)); 3,00-3,19 (m, 2H, CH<sub>2</sub> (Ligand)).

**<sup>31</sup>P-NMR** (300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 296 K,  $\delta$  in ppm): 72,3 ( $J_{\text{P-Rh}} = 139,6$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 5,4$  Hz); 71,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 146,4$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 6,0$  Hz).

**EA** (berechnet für C<sub>64</sub>H<sub>58</sub>BBBr<sub>3</sub>F<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub> (gefunden) in %): C 51,82 (51,96); H 3,94 (4,02).

### 7.1.4 Durchführung der NMR-Experimente

Für NMR-Untersuchungen wurden sekurierbare Young-NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm der Firma RototecSpintec GmbH verwendet. Feststoffe wurden direkt in das Young-NMR-Röhrchen eingewogen, unter Argon gebracht und im jeweiligen deuterierten Lösungsmittel gelöst. Lösungen wurden mit gasdichten Hamiltonspritzen in das bereits sekurierte Young-NMR-Röhrchen überführt. Unter Standardbedingungen wurden  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des jeweiligen Katalysators in 0,8 ml MeOH- $d_4$  bei Raumtemperatur umgesetzt.

#### 7.1.4.1 NMR-Experimente aus Kapitel 2:

##### Konkurrenz zwischen Aromatenkomplex- und Katalysator-Substrat-Komplex-Bildung am Beispiel der Umsetzung des Solvenskomplexes $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ mit AMe in Gegenwart von Toluol

Es wurden  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Diolefin-Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$  in 0,6 ml MeOH- $d_4$  gelöst, durch Hydrieren der entsprechende Solvenskomplex generiert, 0,2 ml Toluol und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol AMe (Verhältnis 1:10) hinzugefügt und die gesamte Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde die equilibrierte Reaktionslösung mittels Hamilton-Spritze in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum registriert. Das NMR-Spektrum ist als Abbildung 2.1 auf Seite 9 dargestellt. Es sind zu 29 % der Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\eta^6\text{-Toluol})]\text{BF}_4$  und 71 % der Katalysator-Substrat-Komplex  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  entstanden.

$^{31}\text{P}$ -NMR (300 MHz, MeOH- $d_4$ , 295 K,  $\delta$  in ppm):

77,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 204,5$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\eta^6\text{-Toluol})]\text{BF}_4$ ); 72,3 ( $J_{\text{P-Rh}} = 162,2$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 38,3$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$ ); 58,8 ( $J_{\text{P-Rh}} = 158,4$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 38,2$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{AMe})]\text{BF}_4$ ).

#### $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Aromatenkomplexe

Es wurden die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der equilibrierten Reaktionslösungen von Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und Aromat für verschiedene Bisphosphanliganden und Aromaten dargestellt. Bei den Versuchen mit dem Bisphosphanliganden DIPAMP wurden  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mmol Solvenskomplex mit  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Aromat (1:10) umgesetzt. Mit den Bisphosphanliganden Me-DuPhos und TangPhos wurden jeweils  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Solvenskomplex und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol Aromat (1:10) eingesetzt. Bei allen Versuchen wurde zunächst jeweils der Diolefin-Komplex in 0,8 ml MeOH- $d_4$  im Schlenkgefäß gelöst und der Solvenskomplex, wie in Kapitel 7.1.1 beschrieben, generiert. Anschließend wurde der Aromat dazugegeben und für eine Stunde gerührt. Zuletzt wurde die equilibrierte Reaktionslösung in ein Young-NMR-Röhrchen überführt. Sowohl die Gleichgewichtseinstellung als auch die Registrierung der NMR-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur. Die ermittelten chemischen Verschiebungen und Kopplungen sind in Tabelle 2.1 auf Seite 13 zusammengefasst.

### **<sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Umsetzung des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> mit Fluorbenzol**

Es wurden  $6,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> in 0,7 ml MeOH-d<sub>4</sub> generiert und mit  $6,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Fluorbenzol (1:10) versetzt. Sowohl nach einem als auch nach vier Tagen Reaktionszeit konnten im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur die Signale des Ausgangskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> detektiert werden, Abbildung A 14 auf Seite 137. Ein analoger Versuch wurde mit einem 200-fachen Überschuss an Fluorbenzol durchgeführt. Auch hier wurden im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur Signale der Ausgangsverbindung beobachtet.

**<sup>31</sup>P-NMR** (300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 295 K,  $\delta$  in ppm):

80,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 207,9$  Hz; [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>).

### **<sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Umsetzung des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> mit Chlorbenzol**

Es wurden  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> in 0,8 ml MeOH-d<sub>4</sub> generiert und mit 1,0 mmol Chlorbenzol (1:100) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unmittelbar nach dem Vermischen der beiden Komponenten in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und es wurde direkt ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum aufgenommen, Abbildung 2.6 auf Seite 19.

**<sup>31</sup>P-NMR** (300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 294 K,  $\delta$  in ppm):

80,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 207,9$  Hz; [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>); 73,0 ( $J_{\text{P-Rh}} = 205,9$  Hz; [Rh(DIPAMP)( $\eta^6$ -Chlorbenzol)]BF<sub>4</sub>).

Nach zwei Tagen Reaktionszeit wurde erneut ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung A 17, Seite 138).

**<sup>31</sup>P-NMR** (300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 294 K,  $\delta$  in ppm):

84,7 ( $J_{\text{P-Rh}} = 153,9$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 5,6$  Hz; [Rh(DIPAMP)(Ph)(Cl)(MeOH)]BF<sub>4</sub>); 82,8 ( $J_{\text{P-Rh}} = 132,6$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 5,5$  Hz; [Rh(DIPAMP)(Ph)(Cl)(MeOH)]BF<sub>4</sub>); 80,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 208,0$  Hz; [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>); 73,0 ( $J_{\text{P-Rh}} = 205,9$  Hz; [Rh(DIPAMP)( $\eta^6$ -Chlorbenzol)]BF<sub>4</sub>); 72,4 ( $J_{\text{P-Rh}} = 203,4$  Hz; [Rh<sub>3</sub>(DIPAMP)<sub>3</sub>( $\mu_3$ -Cl)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>).

Exakt derselbe Versuchsansatz wurde wiederholt und es wurde ebenfalls unmittelbar nach Vermischen der Reaktionskomponenten ein <sup>31</sup>P-<sup>103</sup>Rh{<sup>1</sup>H}-Korrelations-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen, Abbildung A 16 auf Seite 138.

**<sup>103</sup>Rh-NMR** (400 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 297 K,  $\delta$  in ppm):

-36 ([Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>); -871 ([Rh(DIPAMP)( $\eta^6$ -Chlorbenzol)]BF<sub>4</sub>).

### 7.1.4.2 NMR-Experimente aus Kapitel 3:

#### Charakterisierung der Produkte der oxidativen Addition an den Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ durch $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie

In den Versuchen zur Charakterisierung der Produkte der oxidativen Addition der Arylhalogenide Brom- und Iodbenzol an den kationischen Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  wurden jeweils zunächst  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})\text{BF}_4]_2$  in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$  gelöst und somit der aktive Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  generiert. Dann wurden jeweils 1,0 mmol Arylhalogenid dazugegeben und eine Stunde gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und bei Raumtemperatur ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum registriert (Abbildung 3.1 auf Seite 27, Abbildung 3.2 auf Seite 28).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{MeOH-d}_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):

86,5 ( $J_{\text{P-Rh}} = 155,3$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ); 83,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 131,0$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{MeOH-d}_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):

88,5 ( $J_{\text{P-Rh}} = 155,5$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})_2]\text{BF}_4$ ); 79,8 ppm ( $J_{\text{P-Rh}} = 125,9$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})_2]\text{BF}_4$ ).

Im Versuch der oxidativen Addition des Chlorbenzol an den kationischen Solvenskomplex wurden  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit 2,0 mmol Chlorbenzol (1:400) in 0,7 ml  $\text{MeOH-d}_4$  für 10 Tage umgesetzt und erst dann das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum registriert (Abbildung 3.3 auf Seite 29).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{MeOH-d}_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):

84,7 ( $J_{\text{P-Rh}} = 153,6$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 5,6$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ); 82,7 ( $J_{\text{P-Rh}} = 132,9$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 5,5$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ).

#### Tieftemperatur-NMR-Spektren des Komplexes $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$

Der Komplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  wurde bei tiefen Temperaturen mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Dazu wurden 0,7 ml  $\text{MeOH-d}_4$  mit der Spritze in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und mit einer Ethanol/Stickstoff-Kältemischung bei ca.  $-110^\circ\text{C}$  eingefroren. Dann wurden  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Kristalle des zu untersuchenden Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  schnell in das geöffnete NMR-Röhrchen gegeben, sekuriert und anschließend auf die gewünschte Temperatur von  $-70^\circ\text{C}$  gebracht. Die Kristalle wurden bei dieser Temperatur durch Schütteln gelöst. Es wurde sowohl bei  $-70^\circ\text{C}$  (Abbildung A 21 auf Seite 141) als auch nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung A 22 auf Seite 141).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{MeOH-d}_4$ , 203 K,  $\delta$  in ppm):

88,4 ( $J_{\text{P-Rh}} = 153,5$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ); 87,3 ( $J_{\text{P-Rh}} = 131,0$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 5,5$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (400 MHz, MeOH- $d_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):

86,5 ( $J_{\text{P-Rh}} = 153,5$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ); 83,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 131,0$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 5,5$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ).

### **$^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -Korrelations-NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})]_2[\text{BF}_4]_2$**

Für die beschriebenen  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -Korrelations-NMR-Spektren der Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  (Abbildung A 23 auf Seite 142) und  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})]_2[\text{BF}_4]_2$  (Abbildung A 24 auf Seite 142) wurden jeweils  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol kristallisierter Komplex in 0,7 ml MeOH- $d_4$  direkt im Young-NMR-Röhrchen gelöst und vermessen.

**$^{103}\text{Rh}$ -NMR** (400 MHz, MeOH- $d_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):

-1564 ( $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ).

**$^{103}\text{Rh}$ -NMR** (400 MHz, MeOH- $d_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):

-1541 ( $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})]_2[\text{BF}_4]_2$ ).

### **Verfolgung der Bildung der Komplexe $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ mit $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie**

Um die Bildung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  aus dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und dem Arylhalogenid Chlorbenzol mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zu verfolgen, wurden zunächst  $6,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Solvenskomplex in 3,9 ml MeOH- $d_4$  im Schlenkgefäß generiert. Dann wurden 6,0 mmol Chlorbenzol dazugegeben und für 16 Tage gerührt. Alle 24 Stunden wurde unter anaeroben Bedingungen eine Probe entnommen, in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum registriert. Die entsprechenden NMR-Spektren sind in Abbildung 3.4 auf Seite 31 dargestellt. Eine graphische Auftragung der aus den Signalintensitäten ermittelten Konzentrationen der detektierten Komplexe in Abhängigkeit von der Reaktionszeit findet sich in Abbildung A 26 auf Seite 143.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (300 MHz, MeOH- $d_4$ , 294 K,  $\delta$  in ppm):

84,8 ( $J_{\text{P-Rh}} = 154,1$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 5,1$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ); 83,2 ( $J_{\text{P-Rh}} = 133,2$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 5,4$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ); 80,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 207,9$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ ); 73,0 ( $J_{\text{P-Rh}} = 205,9$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Chlorbenzol})]\text{BF}_4$ ); 72,4 ( $J_{\text{P-Rh}} = 203,7$  Hz;  $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ ).

Da die Bildung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  deutlich schneller abläuft, wurde der entsprechende Versuch mit einem nur zweifachen Überschuss an Brombenzol durchgeführt. Es wurden  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 0,7 ml MeOH- $d_4$  im Schlenkgefäß generiert, mit  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Brombenzol versetzt, dann sofort in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und direkt mit der Spektrenregistrierung begonnen. So konnte 11 Minuten nach Zusammengeben der beiden Reaktanden das erste  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum registriert werden. Insgesamt wurden im

Abstand von 12 Minuten fünf  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren gemessen. Abschließend wurde nach 20 Stunden ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der vollständig zum Komplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  ausreagierten Lösung aufgenommen. Die entsprechenden NMR-Spektren sind in Abbildung A 27 auf Seite 144 dargestellt. Eine graphische Auftragung der Konzentrationen der detektierten Komplexe in Abhängigkeit von der Reaktionszeit findet sich in Abbildung A 28 auf Seite 145.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{MeOH-d}_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):

86,5 ( $J_{\text{P-Rh}} = 155,3 \text{ Hz}$ ;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ); 83,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 131,0 \text{ Hz}$ ;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ ); 80,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 207,9 \text{ Hz}$ ;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ ); 73,5 ( $J_{\text{P-Rh}} = 201,9 \text{ Hz}$ ;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Brombenzol})]\text{BF}_4$ ).

### **$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktes der oxidativen Addition von Brombenzol an den Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$**

Es wurden  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des kristallin isolierten Komplexes  $\{[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{Ph})]_2(\mu\text{-Br})_3\}^{+[\text{Ivi}]}$  in 0,7 ml  $\text{MeOH-d}_4$  direkt im Young-NMR-Röhrchen gelöst und ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 3.5 auf Seite 32 dargestellt ist.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{MeOH-d}_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):

72,3 ( $J_{\text{P-Rh}} = 139,6 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{P-P}} = 5,4 \text{ Hz}$ ;  $\{[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{Ph})]_2(\mu\text{-Br})_3\}^+$ ); 71,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 146,4 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{P-P}} = 6,0 \text{ Hz}$ ;  $\{[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{Ph})]_2(\mu\text{-Br})_3\}^+$ ).

### **Versuche zur Produktkomplexbildung mit Biphenyl**

Es wurden  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$  im Schlenkgefäß generiert, mit  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol Biphenyl (1:10) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, Abbildung 3.6 auf Seite 39, und ein  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -Korrelations-NMR-Spektrum, Abbildung A 29 auf Seite 145, registriert.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{MeOH-d}_4$ , 295 K,  $\delta$  in ppm):

80,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 207,9 \text{ Hz}$ ;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ ); 73,2 ( $J_{\text{P-Rh}} = 205,7 \text{ Hz}$ ;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Biphenyl})]\text{BF}_4$ ).

**$^{103}\text{Rh}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{MeOH-d}_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):

-918 ( $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Biphenyl})]\text{BF}_4$ ).

Um die Konkurrenz zwischen Produktkomplexbildung und Aromatenkomplexbildung zu untersuchen, wurden  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$  im Schlenkgefäß mit 1,0 mmol Biphenyl und 1,0 mmol Chlorbenzol (Verhältnis 1:100:100) versetzt, für eine Stunde gerührt und anschließend für die Spektrenregistrierung in eine Young-NMR-Röhrchen überführt. Das aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung A 30 auf Seite 146 dargestellt.

<sup>[Ivi]</sup> Aufgrund einer schlechten Kristallqualität konnte die Röntgenkristallstruktur nicht hinreichend verfeinert und das Anion nicht eindeutig ermittelt werden.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (300 MHz, MeOH- $\text{d}_4$ , 294 K,  $\delta$  in ppm):  
73,2 ( $J_{\text{P-Rh}} = 205,7$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Biphenyl})]\text{BF}_4$ ).

Ein analoger Versuch wurde auch mit Iodbenzol durchgeführt. Dabei wurden zu  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$   $5,0 \cdot 10^{-1}$  mmol Biphenyl und  $5,0 \cdot 10^{-1}$  mmol Iodbenzol (1:50:50) gegeben. Das aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung A 32 auf Seite 147 dargestellt.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (300 MHz, MeOH- $\text{d}_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):  
88,3 ( $J_{\text{P-Rh}} = 155,4$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})_2][\text{BF}_4]_2$ ); 79,2 ppm ( $J_{\text{P-Rh}} = 125,8$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})_2][\text{BF}_4]_2$ ).

#### 7.1.4.3 NMR-Experimente aus Kapitel 4:

Die in Kapitel 4 dargestellten NMR-Experimente wurden von Frau *Meißner*<sup>[81]</sup> im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführt. Die jeweiligen Versuchsdurchführungen werden hier dennoch beschrieben.

#### Reaktion des 1:1 Gemisches aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und BINAP mit einem Überschuss COD

Als Nachweis, dass der Austausch des ersten Liganden aus dem Komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  irreversibel abläuft, wurden zu einem 1:1 Gemisch aus Komplex und Ligand (jeweils  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mmol in 0,8 ml THF- $\text{d}_8$ ) 40 Äquivalente COD dazugegeben. Die entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit und ohne COD sind in Abbildung A 33 und Abbildung A 34 auf Seite 148 dargestellt.

#### Reaktion des Produktes $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit einem Überschuss COD

Als Nachweis, dass auch der Austausch des zweiten Liganden aus dem Komplex  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  irreversibel abläuft, wurde zu einem 1:2 Gemisch aus Komplex und Ligand ( $5,0 \cdot 10^{-3}$  mmol und  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol in 0,8 ml THF- $\text{d}_8$ ) ein 500-facher Überschuss an COD dazugegeben. Das resultierende  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung A 35 auf Seite 149 dargestellt.

#### Zeitliche Verfolgung der Umsetzung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit einem Überschuss COD mittels $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie

**320-facher Diolefinüberschuss:** Es wurden  $4,72 \cdot 10^{-3}$  mmol des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in 0,6 ml THF- $\text{d}_8$  im Young-NMR-Röhrchen gelöst und 320 Äquivalente COD dazugegeben. Die Reaktion wurde für 200 min mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.



Die Versuche wurden mit **285 Equivalenten** COD ( $4,54 \cdot 10^{-3}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ), **200 Equivalenten** COD ( $4,99 \cdot 10^{-3}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ) und **60 Equivalenten** COD ( $5,17 \cdot 10^{-3}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ) ebenfalls durchgeführt. Die Darstellungen der Konzentrationsabnahme des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  und der Konzentrationszunahme des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  sind in Abbildung 4.6 auf Seite 58 und Abbildung A 37 auf Seite 150 dargestellt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4.2 auf Seite 60 zusammengefasst.

Ein analoger Versuch wurde mit **50 Equivalenten** COD ( $5,36 \cdot 10^{-3}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ) durchgeführt. Nachdem der Ausgangskomplex mit dem COD vollständig zum monomeren, fünffach koordinierten Komplex reagiert hatte, wurden erneut  $5,54 \cdot 10^{-3}$  mmol des Ausgangskomplexes zu der ausreagierten Reaktionslösung gegeben und die Reaktion zum monomeren, fünffach koordinierten Komplex erneut verfolgt. Die entsprechenden Konzentrations-Zeit-Verläufe sind in Abbildung 4.7 auf Seite 58 dargestellt.

#### 7.1.4.4 NMR-Experimente aus Kapitel 5:

##### Zeitliche Verfolgung der $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren einer Probe aus Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ und Substrat AMe

Es wurden  $1,6 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 0,9 ml  $\text{MeOH-d}_4$  generiert und mit 1,14 mmol AMe (Verhältnis 1:70) versetzt. Es wurde sofort nach dem Zusammengeben der Reaktionspartner, nach 36 Stunden und nach vier Tagen jeweils ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum registriert, um zu überprüfen, ob sich die Probe über die Zeit verändert. Zu allen drei Zeitpunkten konnten identische Signale in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren beobachtet werden (Abbildung A 46 auf Seite 154).

$^{31}\text{P}$ -NMR (300 MHz,  $\text{MeOH-d}_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):

71,4 ( $J_{\text{P-Rh}} = 161,3$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 39,2$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4\text{-major}$ ); 47,8 ( $J_{\text{P-Rh}} = 150,4$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 39,3$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4\text{-major}$ ); 69,3 ( $J_{\text{P-Rh}} = 155,8$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 36,7$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4\text{-minor}$ ); 57,8 ( $J_{\text{P-Rh}} = 160,5$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 36,6$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4\text{-minor}$ ).

##### $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Major- und des Minor-Katalysator-Substrat-Komplexes $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$

Es wurden  $2,3 \cdot 10^{-2}$  mmol des Aromaten-verbrückten dimeren Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})\text{BF}_4]_2$  und  $1,23 \cdot 10^{-2}$  mmol AMe (Verhältnis 1:5) in 0,7 ml  $\text{MeOH-d}_4$  im Young-NMR-Röhrchen gelöst. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.6 auf Seite 84 dargestellt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (300 MHz,  $\text{MeOH-d}_4$ , 297 K,  $\delta$  in ppm):

71,4 ( $J_{\text{P-Rh}} = 161,3$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 39,2$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4\text{-major}$ ); 47,8 ( $J_{\text{P-Rh}} = 150,4$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 39,3$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4\text{-major}$ ); 69,3 ( $J_{\text{P-Rh}} = 155,8$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 36,7$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4\text{-minor}$ ); 57,8 ( $J_{\text{P-Rh}} = 160,5$  Hz;  $J_{\text{P-P}} = 36,6$  Hz;  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4\text{-minor}$ ).

### **<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktion des Katalysator-Substrat-Komplexes [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> mit einem Überschuss an Anilin**

Es wurden  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Katalysator-Substrat-Komplexes [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> in 0,5 ml MeOH-d<sub>4</sub> gelöst und mit 5,5 mmol Anilin (1:700) versetzt. Die Reaktionslösung wurde fünf Minuten gerührt und dann in ein Young-NMR-Röhrchen überführt. Das aufgenommene <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist in Abbildung A 57 auf Seite 160 dargestellt.

**<sup>31</sup>P-NMR** (300 MHz, MeOH-d<sub>4</sub>, 295 K,  $\delta$  in ppm):

74,3 ( $J_{\text{P-Rh}} = 210,0$  Hz; [Rh(DIPAMP)( $\eta^6$ -Anilin)]BF<sub>4</sub>); 69,6 ( $J_{\text{P-Rh}} = 185,3$  Hz; unbekannt).

#### **7.1.5 Durchführung der UV/Vis-Experimente**

Die in dieser Dissertation dargestellten UV/Vis-Spektren wurden entweder mit einem klassischen Spektrometer oder einer Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur registriert (vergleiche Kapitel 7.1.2.1 auf Seite 102). An dieser Stelle soll detaillierter auf die allgemeine Versuchsdurchführung an den jeweiligen Spektrometern eingegangen werden.

In den Versuchen mit dem klassischen Spektrometer wurde anstelle einer Messküvette ein sekurierbares und thermostatisierbares Gefäß mit Tauchoptrode und Lichtleiterein- und -auskopplung verwendet, um die notwendigen anaeroben Bedingungen für die sauerstoff- und wasserempfindlichen Rhodiumkomplexe gewährleisten zu können. Zunächst wurde das Reaktionsgefäß ausgeheizt und sechs mal sekuriert. Dann wurden über eine Stockbürette rund 16 ml des in der Reaktion zu verwendenden Lösungsmittels in das Gefäß gegeben und die Lösung für mindestens 30 min auf die in der Reaktion benötigte Temperatur temperiert. Danach wurde die Basislinie im für die Reaktion gewählten Spektralbereich aufgenommen (in der Regel 350 nm bis 500 nm). Anschließend wurde mindestens drei mal im Abstand von einigen Minuten ein Spektrum des reinen Lösungsmittels aufgenommen und durch Subtraktion der registrierten Basislinie kontrolliert, ob das verwendete Lösungsmittel in Ordnung ist und auch ein zeitstabiles Messsignal vorhanden ist. Traf dies zu, war die Registrierung der Basislinie erfolgreich abgeschlossen und der Versuchsaufbau konnte zunächst ab und dann mit neuen trockenen Geräten wieder aufgebaut werden. Das Reaktionsgefäß wurde erneut ausgeheizt und sechsfach sekuriert. Dann wurde der zu untersuchende Rhodiumkomplex eingewogen und ebenfalls unter eine Argonatmosphäre gebracht. Das Lösungsmittel und gegebenenfalls weitere Reaktionslösungen wurden in Stockbüretten oder Tropftrichtern auf das Reaktionsgefäß gesetzt. Dann wurden 16,0 ml Lösungsmittel aus der Bürette dazugegeben, die gesamte Reaktionslösung für mindestens 30 min temperiert und ein Spektrum der Ausgangsverbindung registriert. Bei Versuchen in denen kationische Diolefinkomplexe eingesetzt wurden und zunächst noch die aktiven Solvenskomplexe generiert werden mussten, wurde nun durch dreimaliges sehr kurzes Sekurieren die Argonatmosphäre gegen Wasserstoff getauscht und anschließend entsprechend der Vorhydrierzeit des jeweiligen Komplexes gasförmiger Wasserstoff zugeleitet und die Lösung gerührt. Die Hydrierungen wurden in der Regel durch eine automatische Registrierung der UV/Vis-Spektren mit einem Spektrenintervall von zwei min verfolgt. Nach vollständiger Hydrierung wurde durch dreimaliges kurzes Sekurieren der Wasserstoff entfernt und durch Argon ersetzt. Dann wurde unter Argonatmosphäre das Reinspektrum des

Solvenskomplexes mindestens drei mal im Abstand von einigen Minuten registriert. Waren alle drei Spektren identisch konnte mit der eigentlichen Reaktion und ihrer Verfolgung begonnen werden. Es wurde dazu über einen Tropftrichter oder eine Bürette die jeweils zweite Reaktionskomponente dazugegeben und mit der Spektrenregistrierung begonnen. Diese konnte in bestimmten Zeitintervallen automatisch erfolgen. Hauptsächlich wurden die UV/Vis-spektroskopisch verfolgten Titrationsen mit dieser Messmethode durchgeführt. Dazu wurde wiederholt in jeweils gleichen Schritten ein konstantes Volumen an Titrant aus einer Stockbürette hinzutitriert, in der Regel vier min bis zur Gleichgewichtseinstellung abgewartet und dann drei UV/Vis-Spektren registriert. Eigentlich würde ein einziges Spektrum genügend. Das zweite und dritte Spektrum wurden jedoch zur Kontrolle, dass das Gleichgewicht wirklich eingestellt war und sich die Reaktionslösung nicht mehr veränderte, registriert. Insgesamt wurde die Titration so lange fortgeführt, bis keine signifikante Änderung der registrierten Extinktion bei weiterer Zugabe mehr erfolgte.

Die Versuche mit der Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur wurden in einer Glovebox durchgeführt. Zunächst wurden außerhalb der Glovebox folgende Versuchsvorbereitungen getroffen: Die in der Reaktion zu verwendenden Komplexe wurden in Schlenkgefäße eingewogen, unter Argon gebracht und in den entsprechenden Lösungsmitteln gelöst. Dazu wurde Schlenkgefäße ohne Stopfen mit Rotaflöhähnen zum Verschließen verwendet, um die Lösungsmittel in die Glovebox einschleusen zu können. Sollten die kationischen Solvenskomplexe eingesetzt werden, wurden diese aus den entsprechenden Diolefinkomplexen im Schlenkgefäß durch Einleiten von gasförmigem Wasserstoff entsprechend der vorher bestimmten Vorhydrierzeit generiert. Anschließend wurde die Reaktionslösung in drei Zyklen mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, mit Argon sekuriert und wieder aufgetaut, um den Wasserstoff zu entfernen. Reaktionslösungen aus ausschließlich flüssigen Komponenten wurden erst in der Glovebox hergestellt (wie beispielsweise die Aromatenlösungen).

Als erstes musste zunächst wieder eine Basislinie registriert werden. Dazu wurde das reine Lösungsmittel in einer Spritze der stopped-flow Apparatur gefüllt und für mindestens 30 min temperiert. Anschließend erfolgte wie beim anderen Spektrometer die Aufnahme der Basislinie und das wiederholte Scannen des reinen Lösungsmittels als Kontrolle. Dann wurden die beiden für die zu verfolgende Reaktion benötigten Eduktlösungen jeweils in eine Spritze gefüllt und ebenfalls temperiert. Vor Reaktionsbeginn wurden von beiden Eduktlösungen separat Reinspektren registriert. Erst dann wurde mit der eigentlichen Spektrenregistrierung begonnen. Dazu wurden über einen Computer die Verhältnisse, mit denen die beiden Eduktlösungen miteinander umgesetzt werden sollten, eingestellt. Das Einspritzen, Vermischen der Lösungen und der Beginn der Spektrenregistrierung sind miteinander gekoppelt. Es können Spektren im Intervall ab 5 ms registriert werden. Die eingespritzten Gesamtvolumina lagen bei den durchgeführten Versuchen im Bereich von 188  $\mu\text{l}$  bis 700  $\mu\text{l}$ . Da Spritzen mit jeweils 10 ml Fassungsvermögen eingesetzt wurden, konnten so mit einem Ansatz mehrere Versuche mit unterschiedlichsten Verhältnissen durchgeführt werden.

### 7.1.5.1 UV/Vis-Experimente aus Kapitel 2:

#### Registrierung des bereits eingestellten Gleichgewichtes – Titrations der Aromatenkomplexe mit Ethylbenzol

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Rhodium-Aromatenkomplexe wurde das klassische Spektrometer mit Lichtleiterein- und -auskopplung verwendet. Nach der Registrierung der Basislinie wurden zunächst  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Diolefin-Komplex im sekurierbaren und thermostatisierbaren Reaktionsgefäß in 16,0 ml MeOH gelöst. Dann wurde das Diolefin durch Hydrieren entfernt und der aktive Solvenskomplex generiert. Anschließend wurde über eine Stockbürette der Aromat Ethylbenzol in 0,1 ml Schritten hinzutitriert. Es wurden nach jeder Zugabe vier Minuten für die Gleichgewichtseinstellung abgewartet und dann wurden jeweils drei UV/Vis-Spektren der equilibrierten Reaktionslösung registriert. Die Konzentrationen der Ethylbenzollösungen betrugen:  $1,86 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  (bei den Versuchen mit DIPAMP als Bisphosphanligand),  $1,01 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  (mit Me-DuPhos),  $1,82 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  (mit TangPhos) und  $2,18 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  (mit DPPE). Es wurde jeweils solange Aromat hinzutitriert bis sich die gemessene Extinktion nicht mehr änderte. In der Regel war dies bei einem zutitrierten Gesamtvolumen von 2,0 ml der Fall. Es wurde jeweils eine Tauchoptrode mit 10 mm Spalt verwendet. Die Spektrenregistrierung erfolgte im Spektralbereich von 350 nm bis 500 nm. Die ermittelten Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 2.2 auf Seite 15 zusammengefasst.

#### Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung bei der Bildung der Rhodium-Aromatenkomplexe

Die Registrierung der UV/Vis-Reaktionspektren der Gleichgewichtseinstellung zwischen Solvenskomplex, Aromat und Aromatenkomplex erfolgte mit einer Kombination aus stopped-flow Apparatur und Diodenarray in einer Glovebox. Dabei wurden zunächst  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Diolefin-Komplex in 15,0 ml MeOH gelöst, durch Hydrieren das Diolefin entfernt und der aktive Solvenskomplex generiert. Die Aromatenlösung wurde jeweils durch Lösen von  $4,0 \cdot 10^{-2}$  mmol bis  $6,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Aromat in 10,0 ml MeOH direkt in der Glovebox hergestellt. Für die Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung wurden dann computergesteuert Verhältnisse von Solvenskomplex zu Aromat von 1:1,5 bis 1:12 vermischt und UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Für jedes Reaktionssystem wurden mindestens fünf verschiedene Verhältnisse je zweimal vermessen. Es wurde jeweils eine Küvette mit 10 mm Schichtdicke eingesetzt. Die Spektrenregistrierung erfolgte im Spektralbereich von 350 nm bis 500 nm. Die über diese Methode bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Bildung und der Dissoziation der Rhodium-Aromatenkomplexe sind in Tabelle 2.3 auf Seite 17 zusammengestellt.

#### Titration des Aromatenkomplexes $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Chlorbenzol})]\text{BF}_4$ zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Die Registrierung der UV/Vis-Spektren der Titration erfolgte wiederum mit dem klassischen Spektrometer und der Tauchoptrode mit 10 mm Spaltbreite im Spektralbereich von 350 nm

bis 500 nm. Es wurden  $9,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 16,0 ml MeOH generiert und in 17 Schritten jeweils 0,3 ml an unverdünntem Chlorbenzol hinzutitriert. Nach jeder Zugabe wurden vier min für die Gleichgewichtseinstellung abgewartet und dann jeweils drei UV/Vis-Spektren registriert, welche in Abbildung A 18 auf Seite 139 dargestellt sind. Es wurde eine Stabilitätskonstante mit dem Wert  $K' = 6 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  ermittelt.

#### 7.1.5.2 UV/Vis-Experimente aus Kapitel 3

##### Registrierung des bereits eingestellten Gleichgewichtes – Titration des Aromatenkomplexes $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Biphenyl})]\text{BF}_4$

Es wurde wie bei allen Titrationen das klassische Spektrometer mit der Tauchoptrode mit 10 mm Spaltbreite im Spektralbereich von 350 nm bis 500 nm verwendet. Zunächst wurden 0,8 mmol Biphenyl in 4,0 ml direkt in einer Stockbürette gelöst. Dann wurden  $8,5 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 17,0 ml MeOH im Reaktionsgefäß generiert und in 16 Schritten jeweils 0,1 ml der methanolischen Biphenyllösung hinzutitriert. Nach jeder Zugabe wurden vier min für die Gleichgewichtseinstellung abgewartet und dann jeweils drei UV/Vis-Spektren registriert, welche in Abbildung 3.7 auf Seite 40 dargestellt sind. Es wurde eine Stabilitätskonstante mit dem Wert  $K' = 162 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  ermittelt.

#### 7.1.5.3 UV/Vis-Experimente aus Kapitel 4

##### Verfolgung des Gleichgewichtes zwischen den Komplexen $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit $[\text{Rh}_2(\text{PP})(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ für die Liganden BINAP, SegPhos und DM-SegPhos

**BINAP:** Es wurden  $2,1 \cdot 10^{-2}$  mmol des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in 12,4 ml THF und  $5,7 \cdot 10^{-3}$  mmol des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in 10,0 ml THF gelöst. Beide Reaktionslösungen wurden in 5 verschiedenen Verhältnissen (Molverhältnis von 1:0,7 bis 1:1,5) zusammengegeben und die Reaktionen jeweils UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Jedes Verhältnis wurde zweifach vermessen. Es wurde die Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur im Spektralbereich von 330 nm bis 500 nm mit einer Küvette mit 1 mm Schichtdicke für die Versuche verwendet. Die Reaktionen wurden für 7 min mit einem Spektrenintervall von 5 ms verfolgt. Die Versuche mit den weiteren Liganden wurden unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt.

**SegPhos:**  $3,4 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in 8,5 ml THF;  $6,3 \cdot 10^{-3}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{SegPhos})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in 7,9 ml THF; 1 mm Schichtdicke, Spektralbereich 350 nm bis 500 nm; Molverhältnisse von 1:0,9 bis 1:1,2; insgesamt 5 verschiedene Verhältnisse je zweifach gemessen; Gesamtmesszeit 5 min; Spektrenintervall 5 ms.

**DM-SegPhos:**  $6,4 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in 18,85 ml THF;  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DM-SegPhos})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in 7,5 ml THF; 1 mm Schichtdicke, Spektralbereich 330 nm bis

500 nm; Molverhältnis 1:1; vierfach gemessen; Gesamtmesszeit 50 min; Spektrenintervall 5 ms.

Die aus diesen Versuchen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ( $k_3$  und  $k_{-3}$ ) sind in Tabelle 4.1 auf Seite 55 zusammengefasst.

#### **Austausch des ersten Diolefinliganden – Umsetzung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ mit den Bisphosphanliganden BINAP, SegPhos, DM-SegPhos und DiFluorPhos**

**BINAP:**  $2,6 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  in 11,1 ml THF;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol BINAP in 12,65 ml THF; Molverhältnisse von 1:0,15 bis 1:0,2 (4 verschiedene Verhältnisse je zwei mal gemessen); 310 nm bis 500 nm; 1 mm Schichtdicke; Gesamtmesszeit 2,0 s; Spektrenintervall 5 ms.

**SegPhos:**  $3,8 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  in 11,3 ml THF;  $4,0 \cdot 10^{-2}$  mmol SegPhos in 10,8 ml THF; Molverhältnisse von 1:0,18 bis 1:0,55 (6 verschiedene Verhältnisse je zwei mal gemessen); 330 nm bis 500 nm; 1 mm Schichtdicke; Gesamtmesszeit 0,5 s; Spektrenintervall 5 ms.

**DM-SegPhos:**  $6,4 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  in 18,85 ml THF;  $3,8 \cdot 10^{-2}$  mmol DM-SegPhos in 7,5 ml THF; Molverhältnisse von 1:0,18 bis 1:0,55 (6 verschiedene Verhältnisse je zwei mal gemessen); 350 nm bis 500 nm; 1 mm Schichtdicke; Gesamtmesszeit 0,5 s; Spektrenintervall 5 ms.

**DiFluorPhos:**  $4,1 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  in 10,8 ml THF;  $4,1 \cdot 10^{-2}$  mmol DiFluorPhos in 10,0 ml THF; Molverhältnisse von 1:0,18 bis 1:0,55 (6 verschiedene Verhältnisse je zwei mal gemessen); 350 nm bis 500 nm; 1 mm Schichtdicke; Gesamtmesszeit 0,5 s; Spektrenintervall 5 ms.

Die aus diesen Versuchen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ( $k_1$ ) sind in Tabelle 4.1 auf Seite 55 zusammengefasst.

#### **Austausch des zweiten Diolefinliganden – Umsetzung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ mit den Bisphosphanliganden BINAP, SegPhos, DM-SegPhos und DiFluorPhos**

**BINAP:**  $2,7 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  in 11,1 ml THF;  $3,6 \cdot 10^{-2}$  mmol BINAP in 12,65 ml THF; Molverhältnisse von 1:5,0 bis 1:5,7 (6 verschiedene Verhältnisse je zwei mal gemessen); 310 nm bis 500 nm; 1 mm Schichtdicke; Gesamtmesszeit 5 min; Spektrenintervall 5 ms.

**SegPhos:**  $3,8 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  in 11,3 ml THF;  $4,0 \cdot 10^{-2}$  mmol SegPhos in 10,8 ml THF; Molverhältnisse von 1:2,2 bis 1:6,6 (6 verschiedene Verhältnisse je zwei mal gemessen); 330 nm bis 500 nm; 1 mm Schichtdicke; Gesamtmesszeit 60 s; Spektrenintervall 5 ms.

**DM-SegPhos:**  $6,4 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  in 18,85 ml THF;  $3,8 \cdot 10^{-2}$  mmol DM-SegPhos in 7,5 ml THF; Molverhältnisse von 1:2,2 bis 1:6,6 (6 verschiedene Verhältnisse je zwei mal gemessen); 330 nm bis 500 nm; 1 mm Schichtdicke; Gesamtmesszeit 6 min; Spektrenintervall 5 ms.

**DiFluorPhos:**  $4,1 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in 10,8 ml THF;  $4,1 \cdot 10^{-2}$  mmol DiFluorPhos in 10,0 ml THF; Molverhältnisse von 1:2,2 bis 1:5,5 (6 verschiedene Verhältnisse je zwei mal gemessen); 330 nm bis 500 nm; 1 mm Schichtdicke; Gesamtmesszeit 60 s; Spektrenintervall 5 ms.

Die aus diesen Versuchen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ( $k_2$ ) sind in Tabelle 4.1 auf Seite 55 zusammengefasst.

#### **Verfolgung der Umsetzung des $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Rhodium-Neutralkomplexes $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit dem Diolefin COD zum monomeren, fünffach-koordinierten Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$**

Es wurden  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mmol des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in 2,8 ml THF und 20,3 mmol des Diolefins COD in 3,1 ml THF gelöst. Beide Reaktionslösungen wurden im Molverhältnis Komplex zu Diolefin von 1:750 und 1:860 zusammengegeben und die Reaktionen jeweils UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Es wurde die Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur mit einer Küvette mit 1 mm Schichtdicke für die Versuche verwendet. Der beobachtete Spektralbereich waren die Wellenlängen von 370 nm bis 500 nm. Die Reaktionen wurden für 185 min mit einem Spektrenintervall von 10 ms verfolgt, Abbildung A 38 auf Seite 150. Die aus diesen Versuchen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ( $k_1$  und  $k_2$ ) sind in Tabelle 4.3 auf Seite 61 zusammengefasst.

#### **UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung des $\mu_2$ -Chloro-verbrückten Rhodium-Neutralkomplexes $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit dem Bisphosphanliganden DPPP im Verhältnis 1:2**

Es wurden  $6,2 \cdot 10^{-2}$  mmol des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in 12,5 ml THF und  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mmol des Bisphosphanliganden DPPP in 12,2 ml THF gelöst, beide Reaktionslösungen im Molverhältnis Komplex zu Ligand von 1:1 zusammengegeben und die Reaktion UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Es wurde die Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur mit einer Küvette mit 1 mm Schichtdicke für den Versuch verwendet. Der beobachtete Spektralbereich waren die Wellenlängen von 360 nm bis 500 nm. Die Reaktion wurde für eine min mit einem Spektrenintervall von 7 ms verfolgt. Die Auswertung der registrierten Spektren ergab später jedoch, dass die Reaktion bereits mit dem ersten aufgenommenen Spektrum, also bereits nach der Totzeit von 8 ms, beendet war (Abbildung 4.9 auf Seite 62). Außerdem wurde zusätzlich ein Reinspektrum des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  registriert.

#### **UV/Vis-Reinspektrum des Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$**

Es wurden  $6,2 \cdot 10^{-2}$  mmol des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$  in 12,45 ml THF und  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mmol des Bisphosphanliganden DPPP in 12,2 ml MeOH gelöst und für einen Tag miteinander reagieren gelassen. Dann wurde mit der Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur (Küvette mit Schichtdicke 1 mm) ein UV/Vis-Spektrum im Spektralbereich von 360 nm bis 500 nm registriert (Abbildung 4.9 auf Seite 62).

#### 7.1.5.4 UV/Vis-Experimente aus Kapitel 5

##### UV/Vis-Spektren der Verdünnung des Solvenskomplexes $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$

Es wurden  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mmol Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  durch Lösen des dimeren Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})\text{BF}_4]_2$  in 15,9 ml MeOH generiert. Dann wurden 9 mal jeweils 1,0 ml MeOH über eine Stockbürette hinzutitriert, jeweils 4 min bis zur Gleichgewichtseinstellung gewartet und dann jeweils 3 UV/Vis-Spektren registriert. Der Versuch wurde mit dem klassischen Spektrometer und einer Tauchoptrode mit der Spaltbreite 10 mm durchgeführt. Die Spektrenregistrierung erfolgte im Spektralbereich von 350 nm bis 500 nm. Die registrierten UV/Vis-Spektren, die Auftragung der gemessenen Extinktionen gegen die Konzentrationen und das resultierende Reinspektrum sind in Abbildung 5.1 auf Seite 75 und in Abbildung A 41 auf Seite 152 dargestellt.

##### Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe

Der erste Versuch bei dem die UV/Vis-Spektren des Gleichgewichtes der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur registriert werden sollten, wurde mit dem klassischen Spektrometer und der Tauchoptrode mit 10 mm Spaltbreite im Spektralbereich von 350 nm bis 500 nm im Temperaturbereich von  $-5,0\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $40,0\text{ }^\circ\text{C}$  in  $1,0\text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten durchgeführt. Für jede Temperatur musste auch separat eine Basislinie registriert werden. Um nicht bei jeder einzelnen Temperatur die Apparatur für die Basislinie und die Messung jeweils neu aufbauen und sekurieren zu müssen, wurden im Vorfeld (einen Tag vor dem eigentlichen Versuch) die Basislinien aller Temperaturen nacheinander aufgenommen und gespeichert. Danach wurden  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit  $5,0 \cdot 10^{-1}$  mmol des Substrates AMe (Verhältnis 1:50) in 20,0 ml MeOH zu den diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexen umgesetzt. Der Überschuss des Substrates gewährleistet, dass das Gleichgewicht vollständig auf der Seite der Katalysator-Substrat-Komplexe liegt und kein Solvenskomplex detektiert werden kann. Dann wurden ebenfalls bei jeder zu untersuchenden Temperatur 3 UV/Vis-Spektren des jeweils eingestellten Gleichgewichtes registriert. Für die Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit von Temperatur wurden jeweils 5 min bei jeder neuen Temperatur gewartet.

Da sich zeigte, dass die Basislinie nicht über zwei Tage stabil ist, wurde der Versuch in mehreren Versuchen unter den gleichen Ausgangsbedingungen wie der vorherige wiederholt. Allerdings wurden die Basislinien direkt vor jedem neuen Versuch bei der jeweiligen Temperatur registriert. Durch den erhöhten Aufwand konnten nicht mehr alle Temperaturen berücksichtigt werden. Die Versuche wurden nacheinander bei  $-5,0\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $10,0\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $20,0\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $30,0\text{ }^\circ\text{C}$  und  $40,0\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Eine Graphik, die die erzielten Ergebnisse der Versuche zusammenfasst ist in Abbildung 5.2 auf Seite 78 dargestellt.

Der nächste Versuch zur Registrierung der temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren der diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  wurde mit der Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Einheit mit einer Küvette mit 10 mm Schichtdicke durchgeführt. Es wurde eine Reaktionslösung aus  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol



Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und  $6,0 \cdot 10^{-1}$  mmol AMe (1:60) in 25,0 ml MeOH hergestellt und in eine der beiden Spritzen der stopped-flow Apparatur gegeben. Die zweite Spritze wurde mit reinem MeOH befüllt. So konnte bei jeder eingestellten Temperatur erst die Basislinie und dann unmittelbar im Anschluss die Lösung der Katalysator-Substrat-Komplexe vermessen werden. Es wurden nacheinander die Basislinien und Spektren bei folgenden Temperaturen in der dargestellten Reihenfolge aufgenommen: 32,9 °C; 29,4 °C; 25,3 °C; 21,5 °C; 17,6 °C; 34,9 °C; 25,3 °C und 25,3 °C. Die letzten drei Messungen bei 34,9 °C und 25,3 °C wurden durchgeführt, um den Einfluss der Messzeit bei einer definierten Temperatur zu überprüfen. Die Messwerte bei den jeweiligen Temperaturen sind in Abbildung 5.3 auf Seite 79 und Abbildung A 45 auf Seite 154 dargestellt.

Der vorherige Versuch wurde unter analogen Bedingungen mit dem Komplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$  wiederholt. Es wurde eine Lösung aus  $4,6 \cdot 10^{-3}$  mmol des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$  in 13,2 ml MeOH in eine Spritze gefüllt. In die zweite Spritze wurde wiederum das reine Lösungsmittel gegeben. Es wurden nacheinander die Basislinien und Spektren bei folgenden Temperaturen in der dargestellten Reihenfolge aufgenommen: 33,1 °C; 29,2 °C; 25,4 °C; 21,7 °C; 17,7 °; 25,3 °C; 33,0 °C und 25,3 °C. Die Messwerte bei den jeweiligen Temperaturen sind in Abbildung A 47 bis Abbildung A 50 auf den Seiten 155 und 156 dargestellt.

### **Umsetzung des Solvenskomplexes $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ mit einem Überschuss des Substrates AMe zur Bestimmung der Summe der Bildungsgeschwindigkeiten der Katalysator-Substrat-Komplexe**

Die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit einem Überschuss des Substrates AMe wurde mit der Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur (Küvette 10 mm) im Spektralbereich von 350 nm bis 500 nm durchgeführt. Dazu wurden  $6,1 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes in 14,45 ml MeOH generiert und es wurden  $1,1 \cdot 10^{-1}$  mmol AMe in 19,5 ml MeOH gelöst. Beide Reaktionslösungen wurden in 8 verschiedenen Molverhältnissen (Rhodium zu AMe von 1:10 bis 1:80) je zweimal miteinander umgesetzt und es wurde jeweils die Bildung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  verfolgt. Das UV/Vis-Reaktionsspektrum der Umsetzung von  $2,29 \cdot 10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup> des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit  $2,58 \cdot 10^{-3}$  mol·l<sup>-1</sup> AMe (1:11) ist in Abbildung 5.7 auf Seite 85 dargestellt. Die Gesamtreaktionszeit betrug 3 s bei einem Spektrenintervall von 7 ms. Für die Bestimmung der Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der Katalysator-Substrat-Komplexe wurden jedoch nur die ersten 70 ms ausgewertet. In Abbildung 5.8 rechts auf Seite 86 sind die aus den 8 verschiedenen Verhältnissen erhaltenen Pseudogeschwindigkeitskonstanten gegen die eingesetzten Substratkonzentrationen aufgetragen. Der Anstieg der Ursprungsgeraden lieferte den gesuchten Wert von  $k_{\text{hin}} = 16111 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Für die Untersuchungen zur Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe untereinander wurden die Spektren der eben beschriebenen Versuche ab 70 ms ausgewertet und in Abbildung 5.9 auf Seite 86 dargestellt.

**Verfolgung der Umsetzung des Katalysator-Substrat-Komplexes  
[Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> mit Toluol zum Aromatenkomplex  
[Rh(DIPAMP)( $\eta^6$ -Toluol)]BF<sub>4</sub>**

Es wurde die Umsetzung des Komplexes [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> mit Toluol zum Aromatenkomplex [Rh(DIPAMP)( $\eta^6$ -Toluol)]BF<sub>4</sub> mit der Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Einheit im Spektralbereich von 350 nm bis 500 nm verfolgt. Dazu wurden  $1,1 \cdot 10^{-2}$  mmol des Komplexes in 19,3 ml MeOH gelöst und in eine Spritze gegeben. In die andere Spritze wurde eine Lösung aus 11,3 mmol Toluol in 10,0 ml MeOH gefüllt. Beide Lösungen wurden in 6 verschiedenen Molverhältnissen (Rhodium zu Toluol von 1:870 bis 1:2900) je zweimal miteinander umgesetzt und es wurde jeweils die Bildung des Komplexes [Rh(DIPAMP)( $\eta^6$ -Toluol)]BF<sub>4</sub> verfolgt. Es wurde eine Küvette mit 10 mm Schichtdicke verwendet. Das UV/Vis-Reaktionsspektrum der Umsetzung von  $2,9 \cdot 10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup> des Katalysator-Substrat-Komplexes [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> mit  $5,1 \cdot 10^{-1}$  mol·l<sup>-1</sup> Toluol (1:1700) ist in Abbildung 5.13 auf Seite 92 dargestellt. Die Gesamtreaktionszeit betrug 35 s bei einem Spektrenintervall von 7 ms. Es ist in der Darstellung nur jedes 64. Spektrum abgebildet. Es wurde für die Dissoziation des Major-Substrat-Komplexes eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{-2} = 0,16$  s<sup>-1</sup> ermittelt.

**Verfolgung der Umsetzung des Katalysator-Substrat-Komplexes  
[Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> mit Anilin zum Aromatenkomplex  
[Rh(DIPAMP)( $\eta^6$ -Anilin)]BF<sub>4</sub>**

Es wurde die Umsetzung des Komplexes [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> mit Anilin zum Aromatenkomplex [Rh(DIPAMP)( $\eta^6$ -Anilin)]BF<sub>4</sub> mit der Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Einheit verfolgt. Dazu wurden  $1,1 \cdot 10^{-2}$  mmol des Komplexes in 19,3 ml MeOH gelöst und in eine Spritze gegeben. In die andere Spritze wurde eine Lösung aus 9,9 mmol Anilin in 9,0 ml MeOH gefüllt. Beide Lösungen wurden in einem Molverhältnis von Rhodium zu Aromat von 1:2900 gemischt und es wurde die Reaktion für 8 s mit einem Spektrenintervall von 7 ms verfolgt. Es wurde eine Küvette mit 10 mm Schichtdicke verwendet. Die Spektren wurden im Spektralbereich von 350 nm bis 500 nm registriert. Die gemessenen UV/Vis-Spektren und das resultierende Extinktionsdiagramm sind in Abbildung A 55 und Abbildung A 56 auf Seite 159 dargestellt.

**Verfolgung der Umsetzung des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]]BF<sub>4</sub> mit dem  
Diolefin NBD zum Diolefinkomplex [Rh(DIPAMP)(NBD)]BF<sub>4</sub>**

Die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Bildung des Diolefinkomplexes [Rh(DIPAMP)(NBD)]BF<sub>4</sub> aus dem Solvenskomplex [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]]BF<sub>4</sub> wurde mit der Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur (Küvette 10 mm) im Spektralbereich von 350 nm bis 500 nm durchgeführt. Dazu wurden  $6,6 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]]BF<sub>4</sub> in 9,55 ml MeOH generiert und es wurden  $7,9 \cdot 10^{-1}$  mmol NBD in 8,6 ml MeOH gelöst. Beide Reaktionslösungen wurden in 10 verschiedenen Molverhältnissen (Rhodium zu NBD von 1:33 bis 1:326) je zweimal miteinander umgesetzt und es wurde jeweils die Bildung des Komplexes

[Rh(DIPAMP)(NBD)]BF<sub>4</sub> verfolgt. Das UV/Vis-Reaktionsspektrum der Umsetzung von  $3,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> mit  $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  NBD (1:100) ist in Abbildung 5.14 links auf Seite 94 dargestellt. Die Gesamtreaktionszeit betrug 0,1 s bei einem Spektrenintervall von 7 ms. In Abbildung 5.14 rechts sind die aus den 10 verschiedenen Verhältnissen erhaltenen Pseudogeschwindigkeitskonstanten gegen die eingesetzten Substratkonzentrationen aufgetragen. Der Anstieg der Ursprungsgeraden lieferte den gesuchten Wert von  $k_{\text{NBD}} = 1897 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### **Verfolgung der Umsetzung des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> mit dem Diolefin COD zum Diolefinkomplex [Rh(DIPAMP)(COD)]BF<sub>4</sub>**

Die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Bildung des Diolefinkomplexes [Rh(DIPAMP)(COD)]BF<sub>4</sub> aus dem Solvenskomplex [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> wurde mit der Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur (Küvette 10 mm) im Spektralbereich von 350 nm bis 500 nm durchgeführt. Dazu wurden  $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$  des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> in 9,6 ml MeOH generiert sowie  $3,2 \cdot 10^{-1} \text{ mmol}$  COD in 8,6 ml MeOH gelöst. Beide Reaktionslösungen wurden in 6 verschiedenen Molverhältnissen (Rhodium zu COD von 1:10 bis 1:90) je zweimal miteinander umgesetzt und jeweils die Bildung des Komplexes [Rh(DIPAMP)(COD)]BF<sub>4</sub> verfolgt. Das UV/Vis-Reaktionsspektrum der Umsetzung von  $4,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> mit  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  COD (1:22) ist in Abbildung A 58 (Seite 160) dargestellt. Die Gesamtreaktionszeit betrug 70 ms bei einem Spektrenintervall von 7 ms. In Abbildung A 59 (Seite 161) sind die aus den 6 verschiedenen Verhältnissen erhaltenen Pseudogeschwindigkeitskonstanten gegen die eingesetzten Substratkonzentrationen aufgetragen. Der Anstieg der Ursprungsgeraden lieferte den gesuchten Wert von  $k_{\text{COD}} = 4166 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### **Verfolgung der Umsetzung des Katalysator-Substrat-Komplexes [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> mit dem Diolefin COD zum Diolefinkomplex [Rh(DIPAMP)(COD)]BF<sub>4</sub>**

Die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Bildung des Diolefinkomplexes [Rh(DIPAMP)(COD)]BF<sub>4</sub> aus dem Katalysator-Substrat-Komplex [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> wurde mit der Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur (Küvette 10 mm) im Spektralbereich von 360 nm bis 500 nm durchgeführt. Dazu wurden  $8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$  des Katalysator-Substrat-Komplexes [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> in 15,0 ml MeOH und 12,1 mmol COD in 10,0 ml MeOH gelöst. Beide Reaktionslösungen wurden in 6 verschiedenen Molverhältnissen (Rhodium zu COD von 1:1055 bis 1:8435) je zweimal miteinander umgesetzt und es wurde jeweils die Bildung des Komplexes [Rh(DIPAMP)(COD)]BF<sub>4</sub> verfolgt. Das UV/Vis-Reaktionsspektrum der Umsetzung von  $3,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  der Katalysator-Substrat-Komplexe [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> mit  $4,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Diolefins COD (1:1400) ist in Abbildung A 60 auf Seite 161 dargestellt. Die Gesamtreaktionszeit betrug 30 s bei einem Spektrenintervall von 7 ms. Es wurde für die Dissoziation des Major-Substrat-Komplexes eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{-2} = 0,17 \text{ s}^{-1}$  ermittelt.

**Verfolgung der Umsetzung des Katalysator-Substrat-Komplexes [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> mit dem Diolefin NBD zum Diolefinkomplex [Rh(DIPAMP)(NBD)]BF<sub>4</sub>**

Die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Bildung des Diolefinkomplexes [Rh(DIPAMP)(NBD)]BF<sub>4</sub> aus dem Katalysator-Substrat-Komplex [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> wurde mit der Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Apparatur (Küvette 10 mm) im Spektralbereich von 360 nm bis 500 nm durchgeführt. Dazu wurden  $7,4 \cdot 10^{-3}$  mmol des Katalysator-Substrat-Komplexes [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> in 8,5 ml MeOH und 9,8 mmol NBD in 4,8 ml MeOH gelöst. Beide Reaktionslösungen wurden in 6 verschiedenen Molverhältnissen (Rhodium zu NBD von 1:980 bis 1:7800) je zweimal miteinander umgesetzt und jeweils die Bildung des Komplexes [Rh(DIPAMP)(NBD)]BF<sub>4</sub> verfolgt. Das UV/Vis-Reaktionsspektrum der Umsetzung von  $3,25 \cdot 10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup> der Katalysator-Substrat-Komplexe [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> mit 1,06 mol·l<sup>-1</sup> des Diolefins NBD (1:3260) ist in Abbildung A 63 auf Seite 163 dargestellt. Die Gesamtreaktionszeit betrug 30 s bei einem Spektrenintervall von 7 ms. Es wurde für die Dissoziation des Major-Substrat-Komplexes eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_2 = 0,18 \text{ s}^{-1}$  ermittelt.

**Titration des Aromatenkomplexes [Rh(DIPAMP)(AMe)]BF<sub>4</sub> zur Bestimmung der Bruttostabilitätskonstanten  $K_{\text{tot}}$**

Es wurde wie bei allen Titrationen das klassische Spektrometer mit der Tauchoptrode mit 10 mm Spaltbreite im Spektralbereich von 350 nm bis 500 nm verwendet. Zunächst wurden 2,3 mmol Biphenyl in 5,2 ml direkt in einer Stockbürette gelöst,  $6,8 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> in 16,65 ml MeOH im Reaktionsgefäß generiert und in 20 Schritten jeweils 0,1 ml der methanolischen Biphenyllösung hinzutitriert. Nach jeder Zugabe wurden 4 min für die Gleichgewichtseinstellung abgewartet und dann jeweils 3 UV/Vis-Spektren registriert (Abbildung 5.15 auf Seite 96). Es wurde eine Bruttostabilitätskonstante von  $K_{\text{tot}} = 38571 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  ermittelt.

### 7.1.6 Durchführung der Experimente zur C-C-Bindungsbildung

Die in Kapitel 3 dargestellten Komplexe der oxidativen Addition der Arylhalogenide an die kationischen Solvenskomplexe wurden in Experimenten zur C-C-Bindungsbildung eingesetzt (Kapitel 3.3). Die Ergebnisse dieser Experimente sind in den folgenden Tabellen dargestellt: Tabelle 3.1 bis Tabelle 3.6 und Tabelle A 8 bis Tabelle A 12. Die Durchführung dieser einzelnen Versuche wird nach ihrer Nennung im Text geordnet dargestellt. Die Ausbeuten wurden jeweils über GC-Analytik mit Mesitylen als internem Standard ermittelt.

#### **Tabelle A 8: Orientierende Versuche zur C-C-Bindungsbildung mit verschiedenen Substraten und Additiven.**

Es wurden 1,0 mmol des entsprechenden metallorganischen Substrates, 1,0 mmol Brombenzol und ggf. 1,0 mmol eines Additives mit 1,0 mol% des Katalysators  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  in 2,0 ml MeOH bei 60 °C für 60 Stunden umgesetzt.

#### **Tabelle 3.1: Variation des Lösungsmittels mit $\text{PhB}(\text{OH})_2$ als Substrat.**

Es wurden 0,5 mmol  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ , 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 1,0 mol% des Katalysators  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  in 2,0 ml Lösungsmittel für 36 Stunden umgesetzt.

#### **Tabelle 3.2: Variation der eingesetzten Base mit $\text{PhB}(\text{OH})_2$ als Substrat.**

Es wurden 0,5 mmol  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ , 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol der entsprechenden Base mit 1,0 mol% des Katalysators  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  in 4,0 ml DMSO bei 110 °C für 36 Stunden umgesetzt.

#### **Tabelle 3.3: Variation des eingesetzten Basenverhältnisses mit $\text{PhB}(\text{OH})_2$ als Substrat.**

Es wurden 0,5 mmol  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ , 0,5 mmol Brombenzol und x mmol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 1,0 mol% des Katalysators  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  in 4,0 ml DMSO bei 110 °C für 36 Stunden umgesetzt.

#### **Tabelle A 9: Variation des Lösungsmittels mit $\text{PhMgBr}$ als Substrat.**

Es wurden 0,5 mmol  $\text{PhMgBr}$ , 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 1,0 mol% des Katalysators  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  in 2,0 ml Lösungsmittel für 36 Stunden umgesetzt.

**Tabelle A 10: Variation der eingesetzten Base mit PhMgBr als Substrat.**

Es wurden 0,5 mmol PhMgBr, 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol der entsprechenden Base mit 1,0 mol% des Katalysators  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  in 4,0 ml DMSO bei 110 °C für 36 Stunden umgesetzt.

**Tabelle A 11: Variation des Verhältnisses PhB(OH)<sub>2</sub>/Brombenzol.**

Es wurden x mmol PhB(OH)<sub>2</sub>, y mmol Brombenzol und 1,0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 1,0 mol% des Katalysators  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  in 4,0 ml DMSO bei 110 °C für 36 Stunden umgesetzt.

**Tabelle 3.4: Variation der Reaktionszeit mit PhB(OH)<sub>2</sub> als Substrat.**

Es wurden 0,75 mmol PhB(OH)<sub>2</sub>, 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 1,0 mol% des Katalysators  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  in 4,0 ml DMSO bei 110 °C mit verschiedenen Reaktionszeiten umgesetzt.

**Tabelle 3.5: Vergleich des direkten Einsatzes des kristallin isolierten Komplexes mit dem Einsatz der Reaktionslösung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$  mit Brombenzol.**

Es wurden 0,75 mmol PhB(OH)<sub>2</sub>, 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 1,0 mol% des entsprechenden Katalysators in 4,0 ml DMSO bei 140 °C für 16 Stunden umgesetzt.

**Tabelle 3.6: Katalytische C-C-Kupplung mit den Liganden DIPAMP, DPPE, Et-DuPhos und den Arylhalogeniden Iod-, Brom- und Chlorbenzol.**

Es wurden 0,75 mmol PhB(OH)<sub>2</sub>, 0,5 mmol des entsprechenden Arylhalogenides, 1,0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 1,0 mol% des entsprechenden Katalysators in 4,0 ml DMSO bei 140 °C für 16 Stunden umgesetzt.

**Tabelle A 12: Variation des eingesetzten Liganden.**

Es wurden 0,75 mmol PhB(OH)<sub>2</sub>, 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 1,0 mol% des entsprechenden Katalysators in 4,0 ml DMSO bei 140 °C für 16 Stunden umgesetzt.

### 7.1.7 Kristallographische Daten

Tabelle A 1: Kristallographische Daten zu den Komplexen [Rh(Me-DuPhos)(Ethylbenzol)]BF<sub>4</sub> und [Rh(TangPhos)(Mesitylen)]BF<sub>4</sub>.

Verbindung	[Rh(Me-DuPhos) (Ethylbenzol)]BF <sub>4</sub>	[Rh(TangPhos) (Mesitylen)]BF <sub>4</sub>
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh	C <sub>25</sub> H <sub>44</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	602,22	596,26
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	8,3698(2)	8,1261(5)
<i>b</i> [Å]	10,5406(3)	9,4783(6)
<i>c</i> [Å]	30,2094(8)	10,0360(6)
<i>α</i> [°]	90	70,284(2)
<i>β</i> [°]	90	72,194(2)
<i>γ</i> [°]	90	71,303(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2665,16(12)	672,13(7)
<i>d</i> <sub>c</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	1,501	1,473
<i>Z</i>	4	1
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	0,802	0,794
<i>F</i> (000)	1240	310
Kristallgröße [mm]	0,27 x 0,22 x 0,18	0,50 x 0,25 x 0,10
<i>T</i> [K]	153	150
Scan-Bereich (2Θ) [°]	4,10 - 55,92	4,42 - 52,99
hkl-Bereich	-9/11, -13/13, -39/39	-10/10, -11/11, -12/12
gemessene Reflexe	33943	24675
unabhängige Reflexe	6361	5549
beobachtete Reflexe	5526	5527
verfeinerte Parameter	312	307
<i>R</i> <sub>1</sub> (int)	0,0364	0,0229
<i>R</i> <sub>1</sub> (2σ( <i>I</i> ))	0,0319	0,0212
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0392	0,0214
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0742	0,0552
Güte der Anpassung S	1,015	1,1187
Flack Parameter	-0.01(2)	0.014(6)
max/min Restelektronen- dichte (e/Å <sup>3</sup> )	0,785/-0,426	0,578/-0,463

Tabelle A 2: Kristallographische Daten zu den Komplexen [Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF<sub>4</sub> und [Rh(DIPAMP)(Ph)(I)]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

Verbindung	[Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)] BF <sub>4</sub> · 1 MeOH	[Rh(DIPAMP)(Ph)(I)] <sub>2</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> · 0,5 MeOH
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>37</sub> BBBrF <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Rh · MeOH	C <sub>68</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Rh <sub>2</sub> · 0,5 MeOH
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	869,26	1718,32
Kristallsystem	orthorhombisch	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	8,9599(3)	15,9481(11)
<i>b</i> [Å]	17,8978(5)	15,9481(11)
<i>c</i> [Å]	22,7985(7)	27,5493(19)
<i>α</i> [°]	90	90
<i>β</i> [°]	90	90
<i>γ</i> [°]	90	120
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3656,02(19)	6068,2(9)
<i>d</i> <sub>c</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	1,579	1,411
<i>Z</i>	4	6
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	1,706	1,309
<i>F</i> (000)	1760	2553
Kristallgröße [mm]	0,38 x 0,33 x 0,28	0,28 x 0,27 x 0,24
<i>T</i> [K]	150	150
Scan-Bereich (2Θ) [°]	2,89 - 59,24	2,95 - 50,48
hkl-Bereich	-12/12, -24/24, -31/29	-12/12, -21/23, -20/20
gemessene Reflexe	50876	86809
unabhängige Reflexe	10258	8598
beobachtete Reflexe	9670	7902
verfeinerte Parameter	448	413
<i>R</i> <sub>1</sub> (int)	0,0303	0,0666
<i>R</i> <sub>1</sub> (2σ(I))	0,0207	0,0251
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0233	0,0393
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0475	0,0932
Güte der Anpassung S	1,005	1,019
Flack Parameter	0.023(3)	-
max/min Restelektronen- dichte (e/Å <sup>3</sup> )	0,365/-0,267	1,010/-0,725



Tabelle A 3: Kristallographische Daten zu dem Komplex [Rh(DIPAMP)(Ph)(Cl)(MeOH)]BF<sub>4</sub>.

Verbindung	[Rh(DIPAMP)(Ph)(Cl)(MeOH)] BF <sub>4</sub>
Summenformel	C <sub>35</sub> H <sub>37</sub> BClF <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Rh
Molmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	792,75
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	8,5169(5)
<i>b</i> [Å]	19,6354(11)
<i>c</i> [Å]	20,5238(12)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3432,3(3)
<i>d</i> <sub>c</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	1,534
<i>Z</i>	4
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,725
<i>F</i> (000)	1616
Kristallgröße [mm]	0,21 x 0,16 x 0,15
<i>T</i> [K]	150
Scan-Bereich (2 $\Theta$ ) [°]	2,87 - 52,00
hkl-Bereich	-12/12, -17/17, -28/28
gemessene Reflexe	28678
unabhängige Reflexe	6755
beobachtete Reflexe	5663
verfeinerte Parameter	430
<i>R</i> <sub>1</sub> (int)	0,0720
<i>R</i> <sub>1</sub> (2 $\sigma$ (I))	0,0478
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0642
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1149
Güte der Anpassung S	1,099
Flack Parameter	0.026(19)
max/min Restelektronen- dichte (e/Å <sup>3</sup> )	1,810/-0,645

## 7.2 Ergänzende Abbildungen

### 7.2.1 Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 2

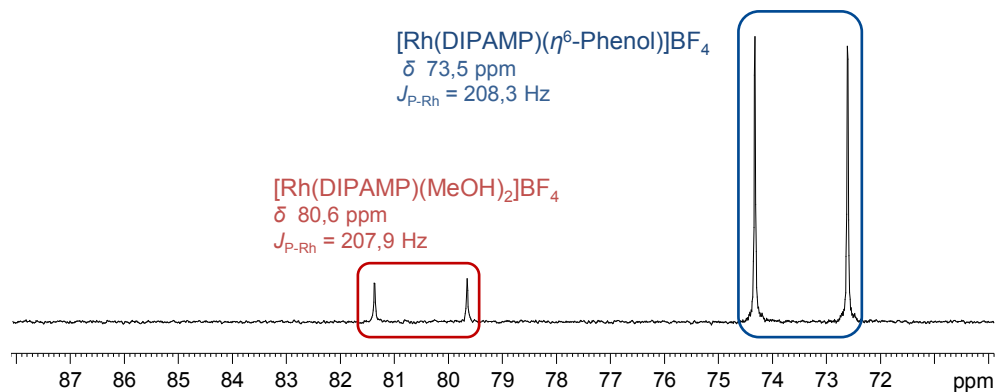


Abbildung A 1:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Aromaten Phenol (1:10) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

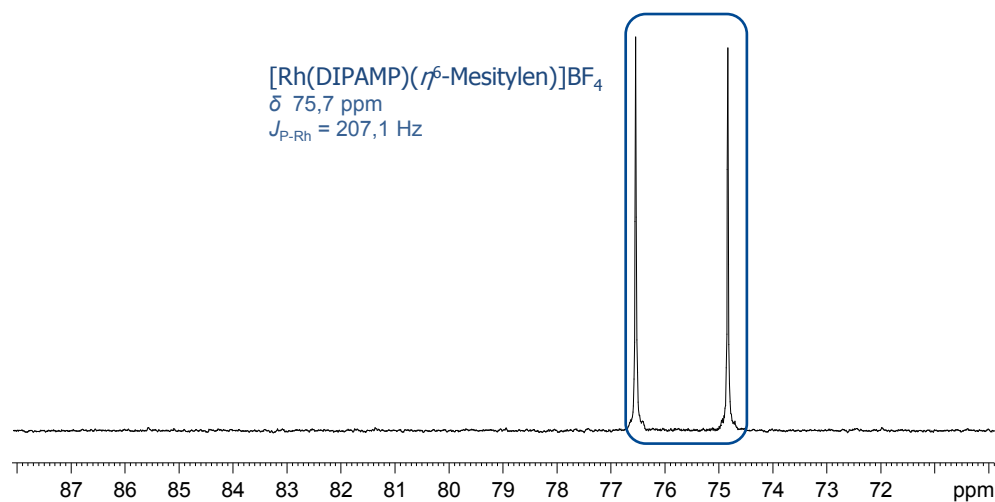


Abbildung A 2:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Aromaten Mesitylen (1:10) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

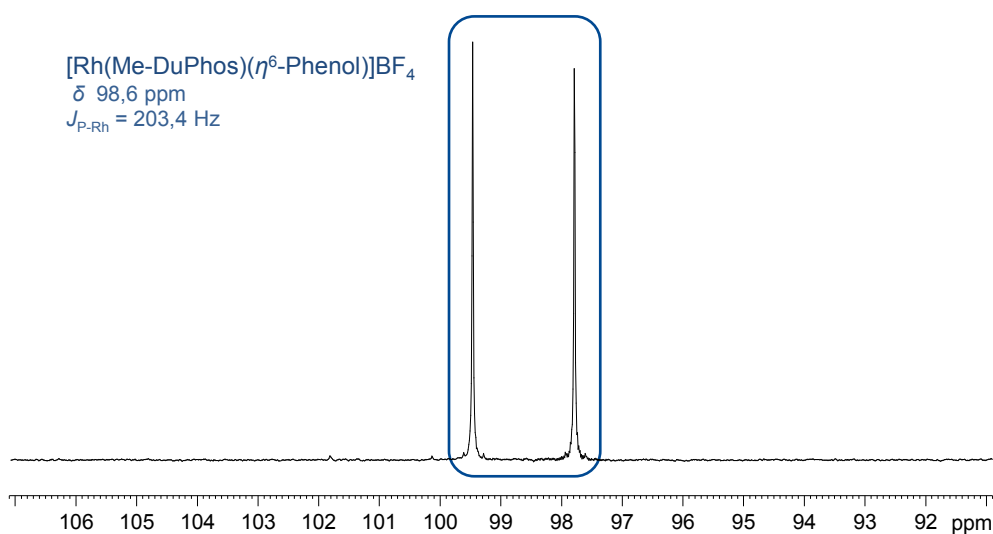


Abbildung A 3:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol des Aromaten Phenol (1:10) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

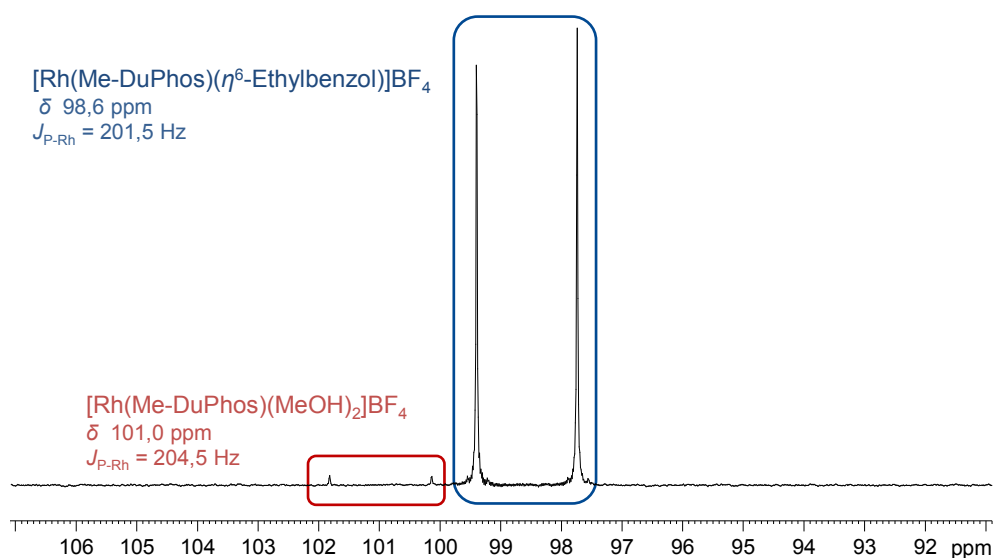


Abbildung A 4:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{Me-DuPhos})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol des Aromaten Ethylbenzol (1:10) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

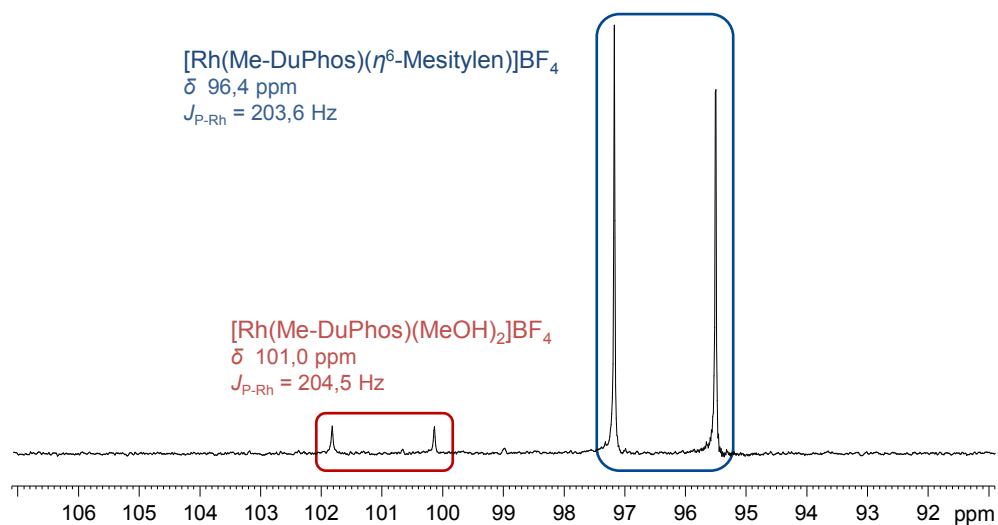


Abbildung A 5: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes [Rh(Me-DuPhos)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol des Aromaten Mesitylen (1:10) in 0,8 ml MeOH-d<sub>4</sub>.

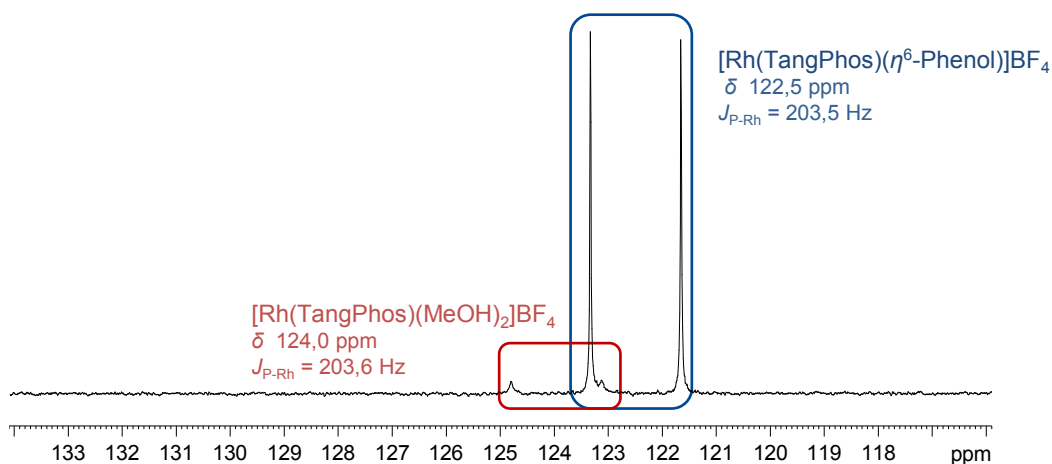


Abbildung A 6: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes [Rh(TangPhos)(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol des Aromaten Phenol (1:10) in 0,8 ml MeOH-d<sub>4</sub>.

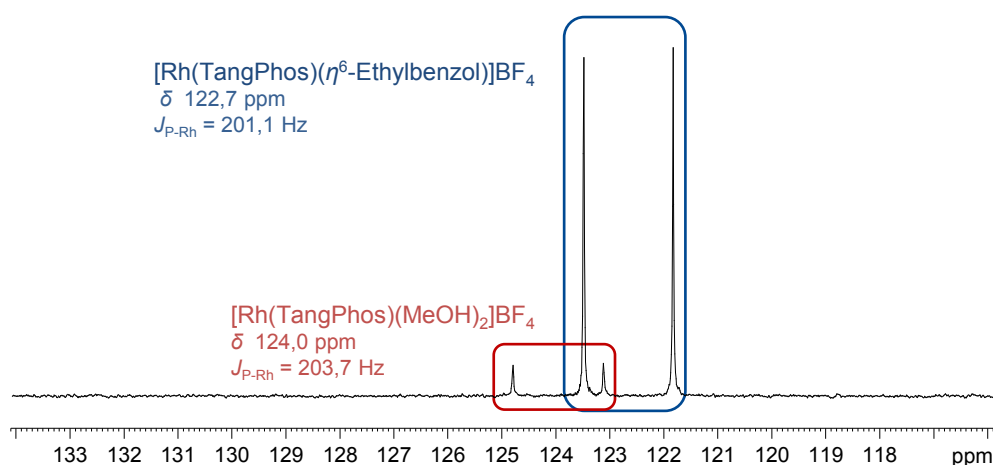


Abbildung A 7:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol des Aromaten Ethylbenzol (1:10) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

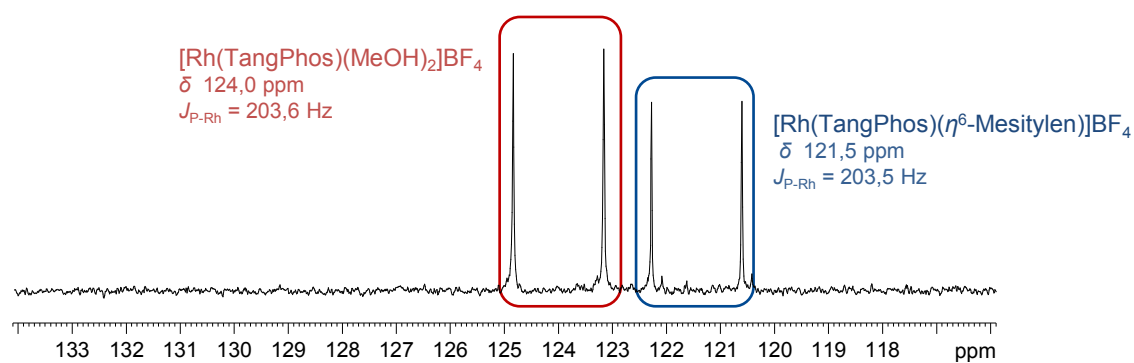


Abbildung A 8:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol des Aromaten Mesitylen (1:10) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

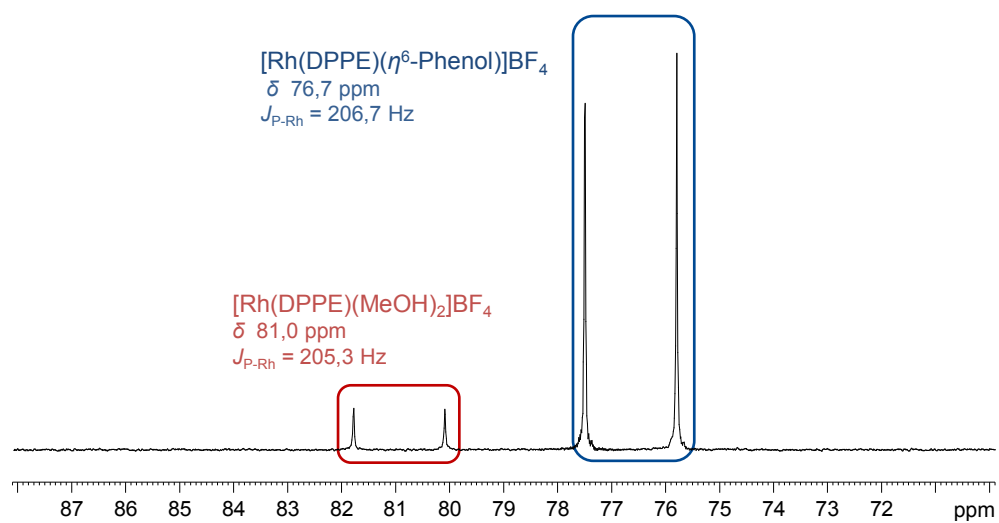


Abbildung A 9:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes [Rh(DPPE)(MeOH) $_2$ ]BF $_4$  und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol des Aromaten Phenol (1:10) in 0,8 ml MeOH- $\text{d}_4$ .

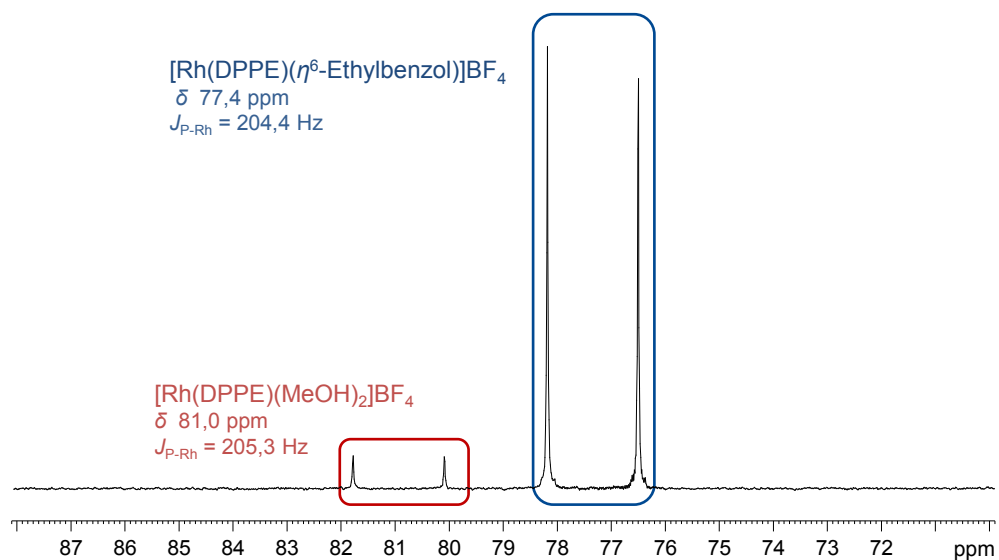


Abbildung A 10:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes [Rh(DPPE)(MeOH) $_2$ ]BF $_4$  und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol des Aromaten Ethylbenzol (1:10) in 0,8 ml MeOH- $\text{d}_4$ .

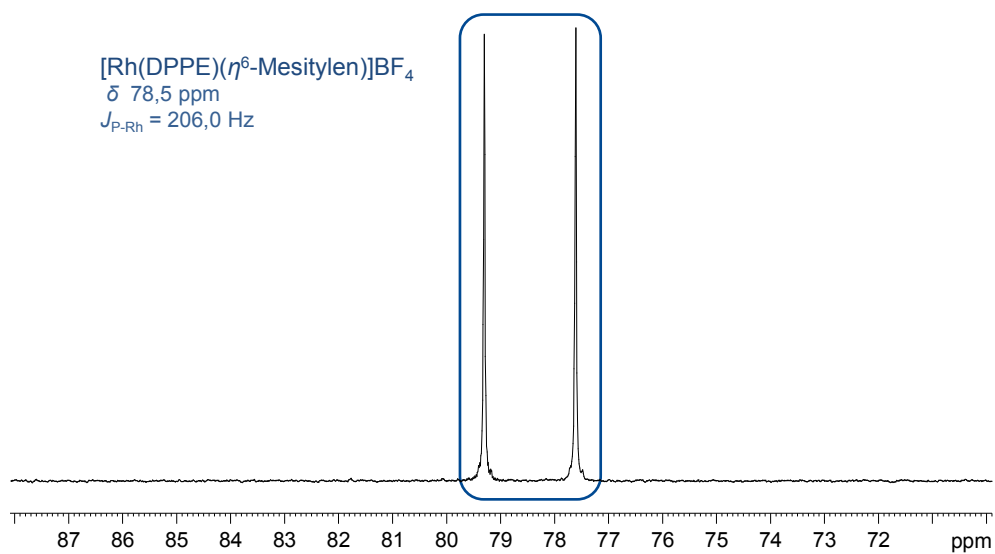


Abbildung A 11:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der equilibrierten Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol des Aromaten Mesitylen (1:10) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

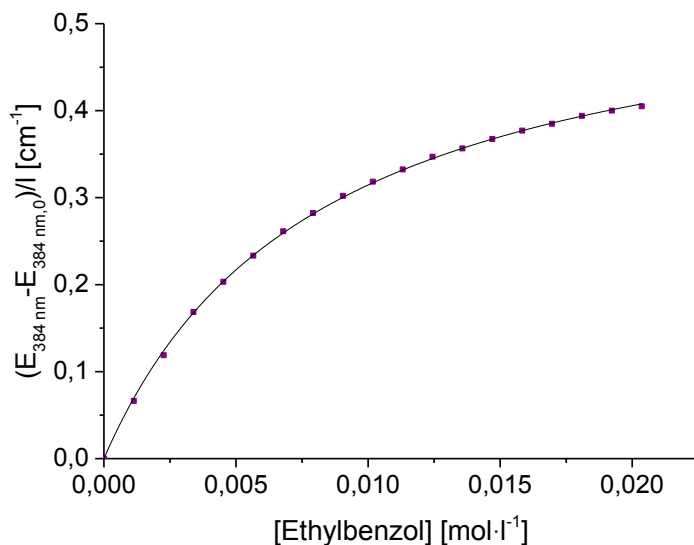


Abbildung A 12: Extinktionsänderung in Abhängigkeit von der Konzentration für die ausgewählte Wellenlänge von 384 nm für die UV/Vis-Spektren der Titration von Ethylbenzol zu dem Solvenskomplex  $[\text{Rh}(\text{TangPhos})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in Abbildung 2.4.

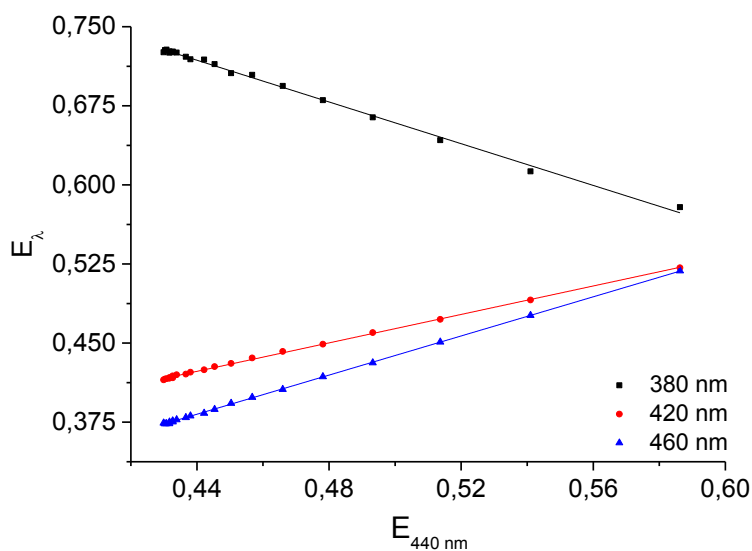


Abbildung A 13: Extinktionsdiagramm mit der Referenzwellenlänge von 440 nm zu den UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit dem Aromaten Ethylbenzol in Abbildung 2.5.



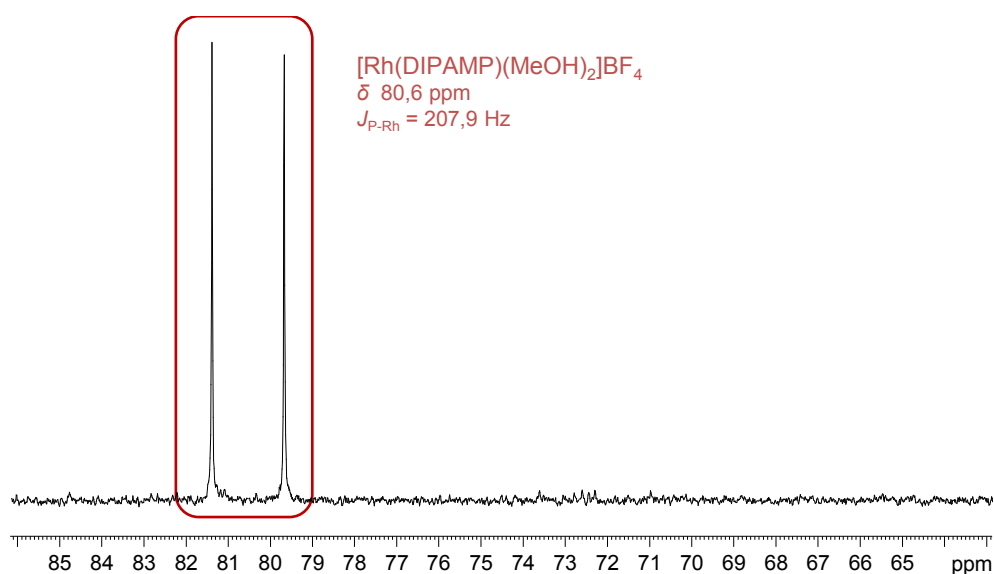


Abbildung A 14:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach Zugabe von  $6,0 \cdot 10^{-2}$  ml Fluorbenzol zu  $6,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 0,7 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

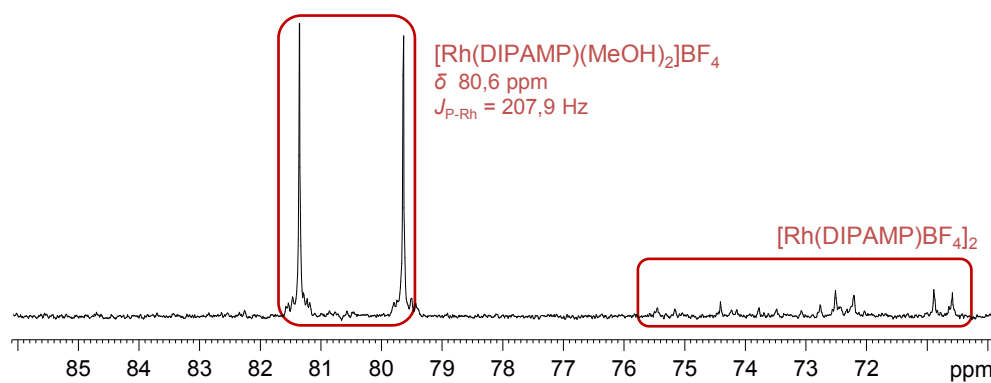


Abbildung A 15:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des in  $\text{MeOH-d}_4$  gelösten Dimer-Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})\text{BF}_4]_2$ .<sup>[xix]</sup>

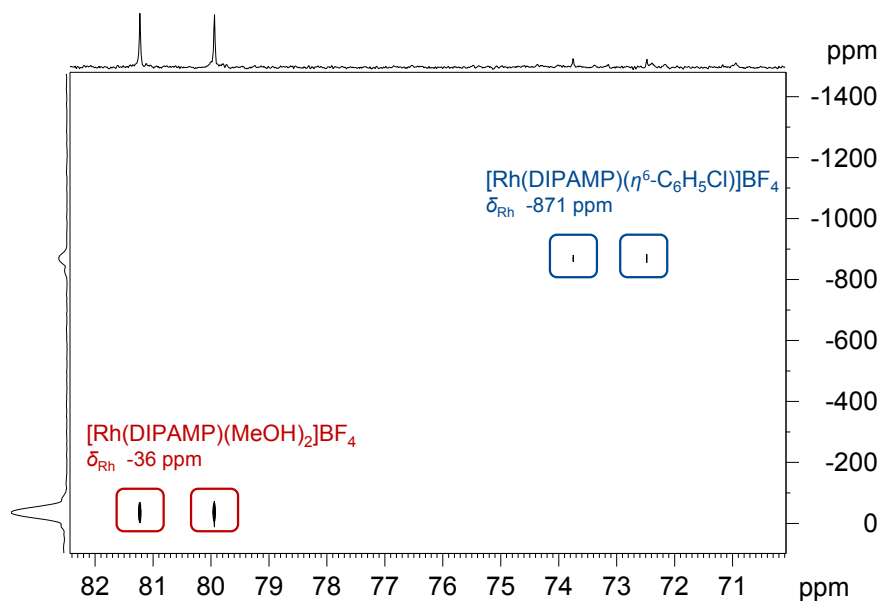


Abbildung A 16:  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -Korrelations-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und 1,0 mmol Chlorbenzol in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$  unmittelbar nach Zusammengabe der Reaktionspartner.

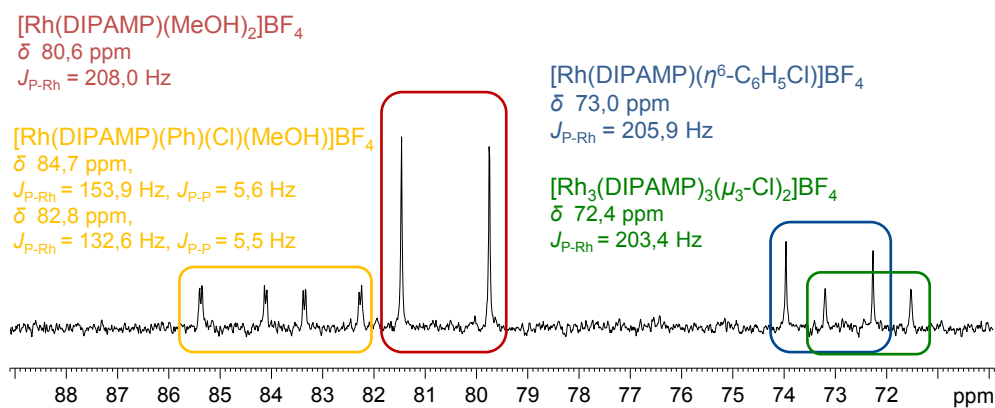


Abbildung A 17:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und 1,0 mmol Chlorbenzol (1:100) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$  nach etwa 2 Tagen Reaktionszeit.

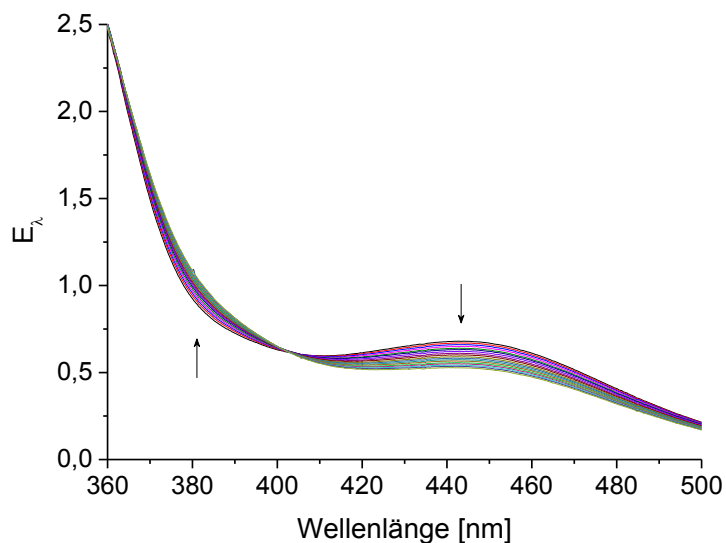


Abbildung A 18: UV/Vis-Spektren der Titration von unverdünntem Chlorbenzol in 0,3 ml Schritten (insgesamt 5,1 ml) zu einer Lösung von  $9,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 16,0 ml MeOH.

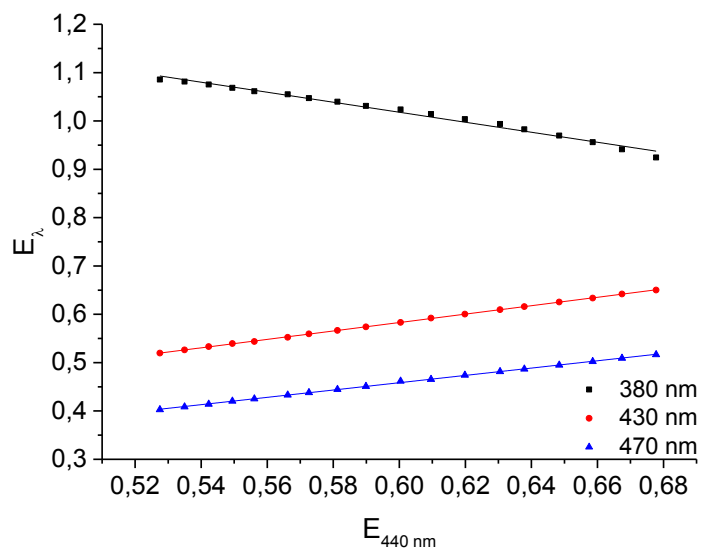


Abbildung A 19: Extinktionsdiagramm der Titration von unverdünntem Chlorbenzol in 0,3 ml Schritten (insgesamt 5,1 ml) zu einer Lösung von  $9,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 16,0 ml MeOH.

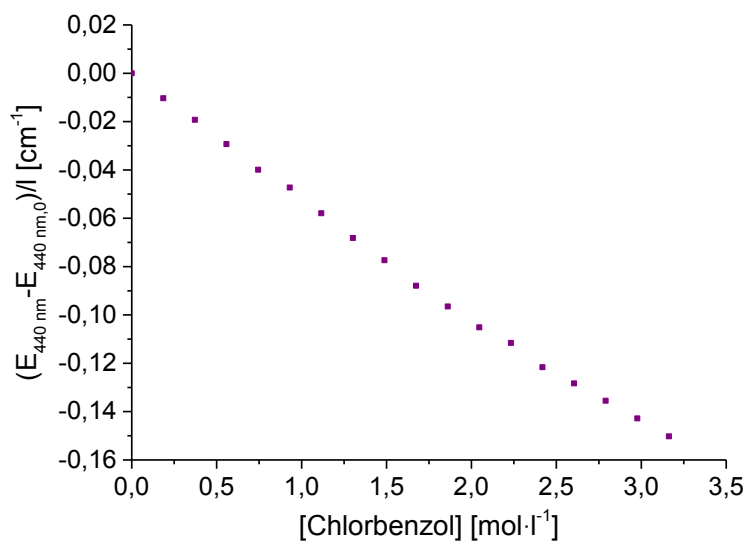


Abbildung A 20: Extinktionsänderung in Abhängigkeit von der Chlorbenzol-Konzentration bei der Titration von unverdünntem Chlorbenzol in 0,3 ml Schritten (insgesamt 5,1 ml) zu einer Lösung von  $9,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 16,0 ml MeOH bei 440 nm.

## 7.2.2 Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 3

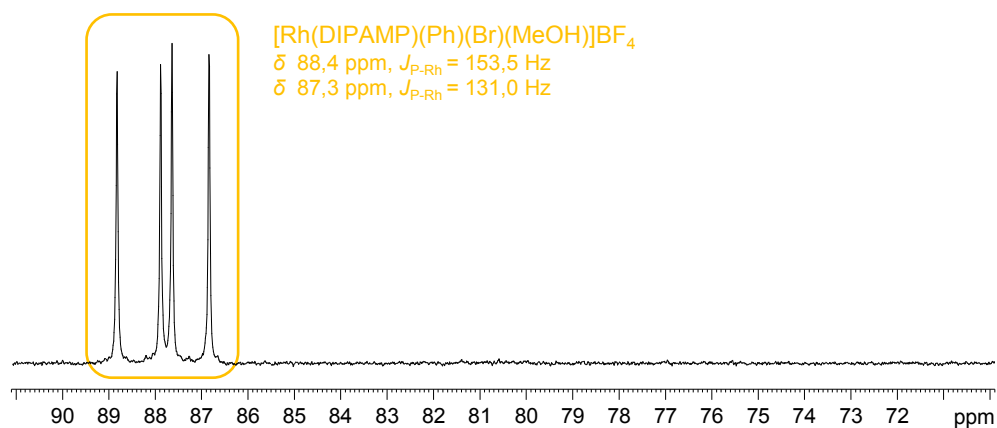


Abbildung A 21: Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach Lösen und Vermessen der Kristalle des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  bei  $-70^\circ\text{C}$  in  $\text{MeOH-d}_4$ .

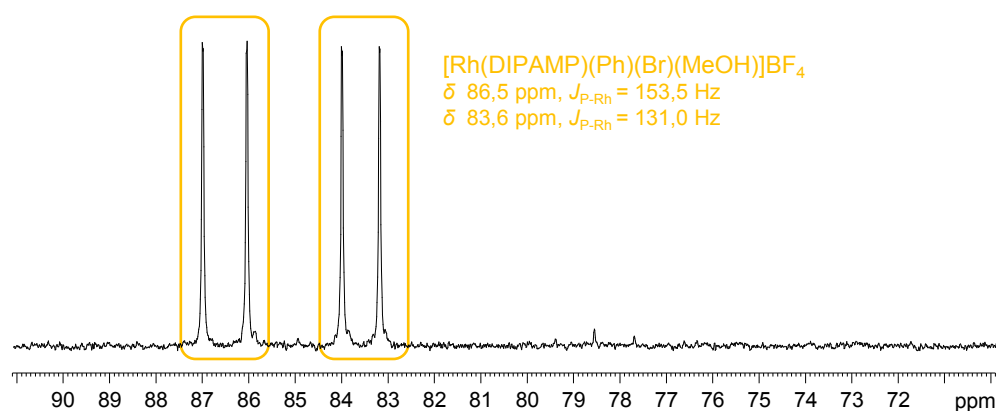


Abbildung A 22:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus Abbildung A 21 nach Erwärmen auf Raumtemperatur.

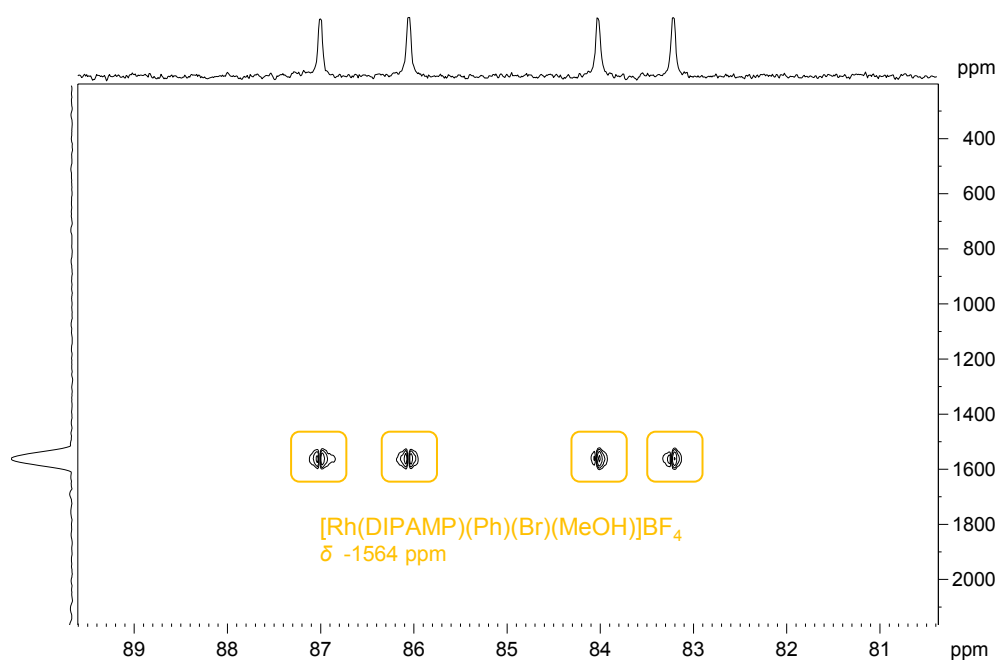


Abbildung A 23:  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -Korrelations-NMR-Spektrum der in  $\text{MeOH-d}_4$  aufgelösten Kristalle des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ .

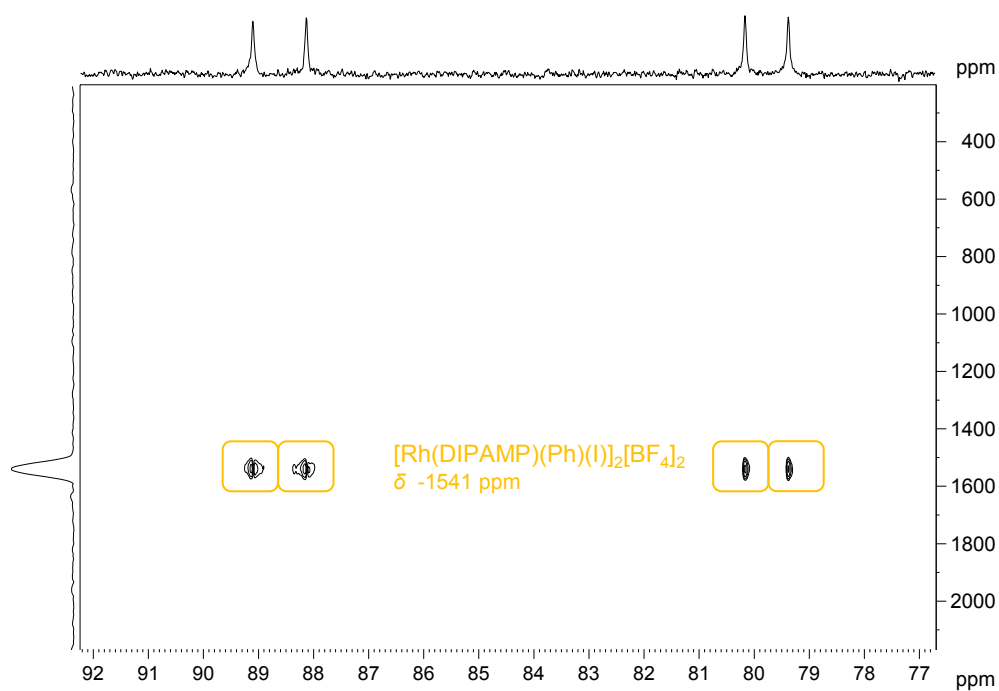


Abbildung A 24:  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -Korrelations-NMR-Spektrum der in  $\text{MeOH-d}_4$  aufgelösten Kristalle des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{I})_2]_2[\text{BF}_4]_2$ .

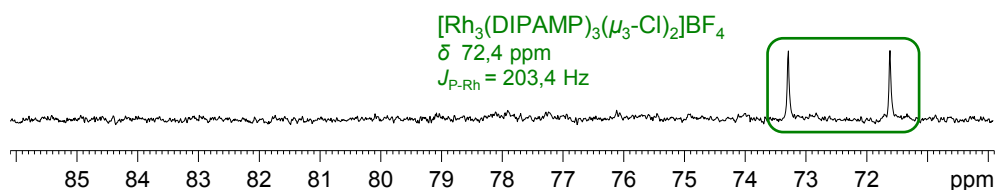


Abbildung A 25:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach Zugabe von 0,1 ml einer gesättigten methanolischen NaCl-Lösung zu einer Reaktionslösung aus  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und 1,0 mmol Chlorbenzol in 0,7 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

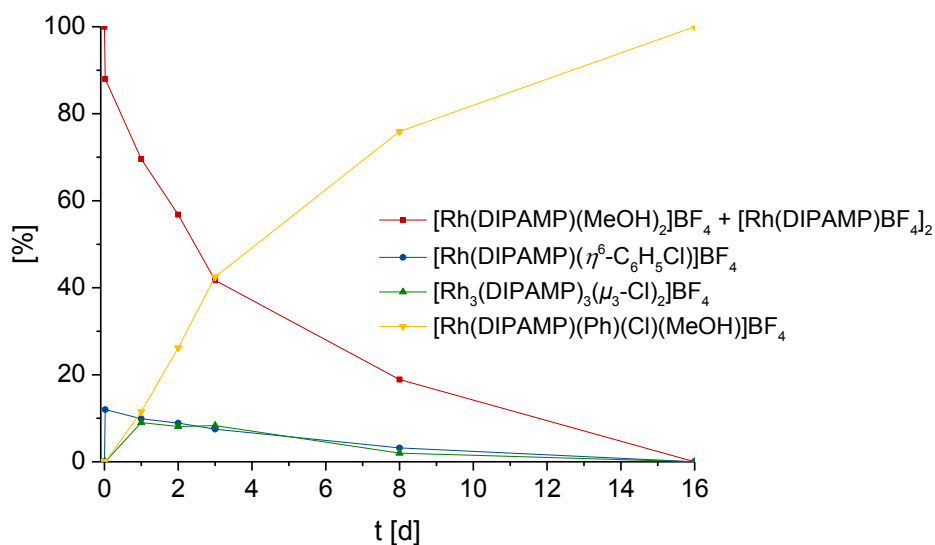


Abbildung A 26: Darstellung der einzelnen Spezies aus der zeitlichen Abfolge der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei der Umsetzung von  $6,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und 6,0 mmol Chlorbenzol (1:100) in 3,9 ml  $\text{MeOH-d}_4$  aus Abbildung 3.4 als Funktion der Zeit.

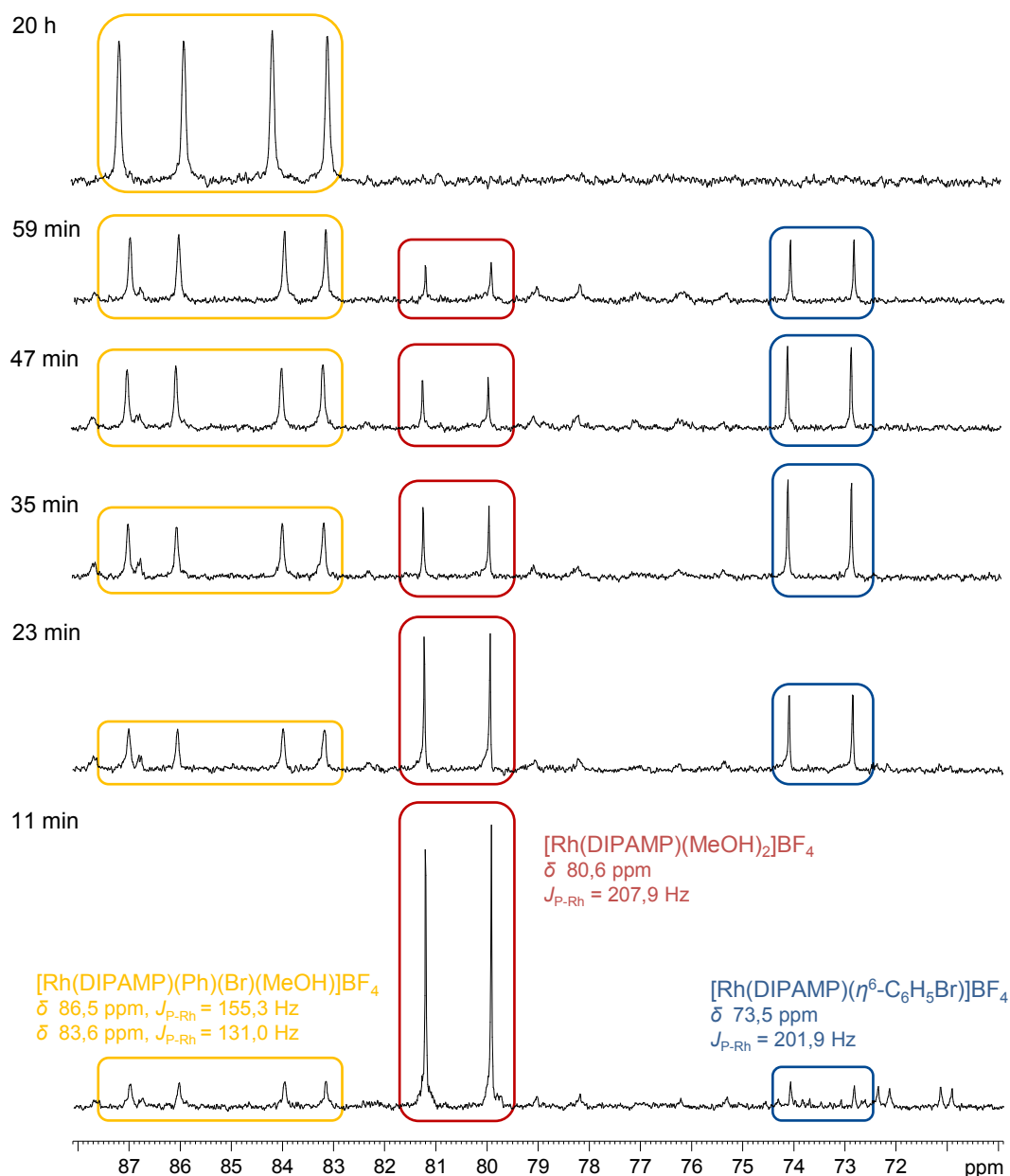


Abbildung A 27: Zeitliche Abfolge von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Brombenzol (Verhältnis 1:2) in 0,7 ml  $\text{MeOH-d}_4$  über einen Zeitraum von einer Stunde und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der ausreagierten Lösung nach 20 Stunden.



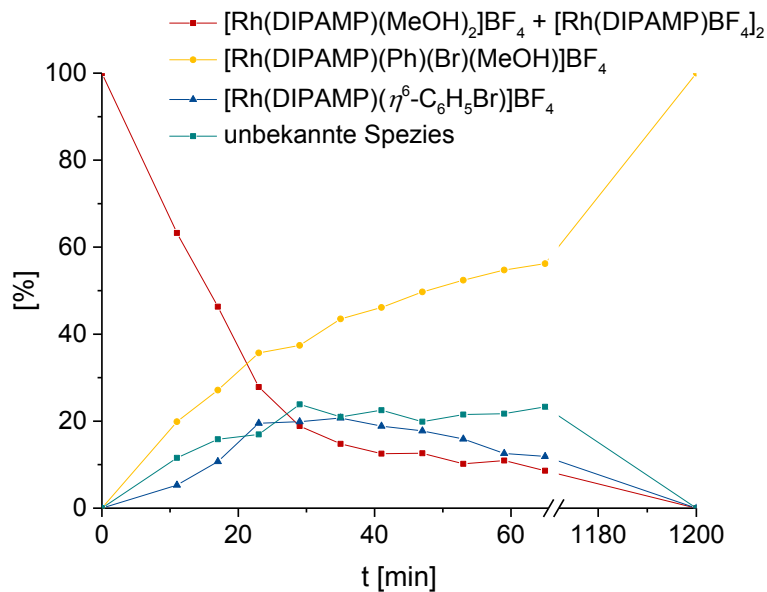


Abbildung A 28: Darstellung der einzelnen Spezies aus der zeitlichen Abfolge der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei der Umsetzung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol  $\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2\text{BF}_4$  mit  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mmol Brombenzol (1:2) in 0,7 ml  $\text{MeOH-d}_4$  aus Abbildung A 27 als Funktion der Zeit.

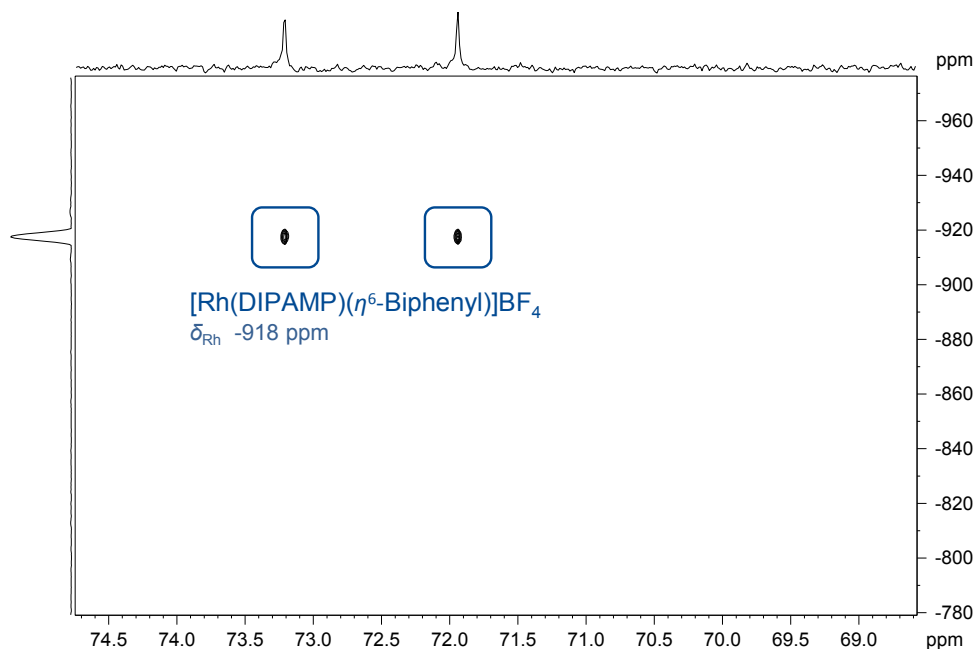


Abbildung A 29:  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -Korrelations-NMR-Spektrum der Umsetzung von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mmol Biphenyl (1:10) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$ .

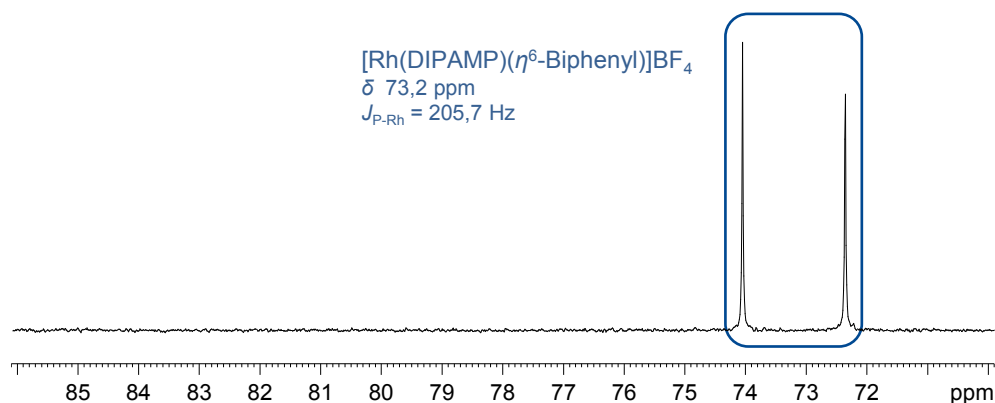


Abbildung A 30:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach Zugabe von 1,0 mmol Biphenyl und 1,0 mmol Chlorbenzol zu  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (100:100:1) in 0,8 ml MeOH-d<sub>4</sub>.

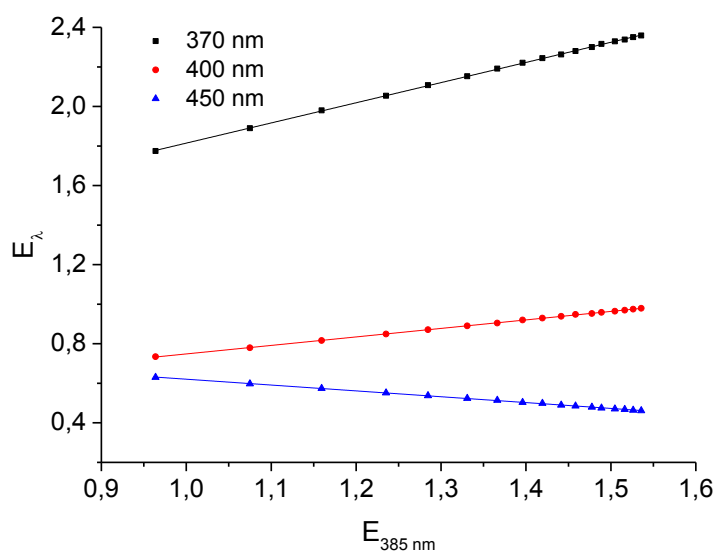


Abbildung A 31: Extinktionsdiagramm der Titration von  $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Biphenyl in MeOH in 16 mal 0,1 ml Schritten zu einer Lösung von  $8,5 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes [Rh(DIPAMP)(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> in 16,0 ml MeOH für die UV/Vis-Spektren in Abbildung 3.7.

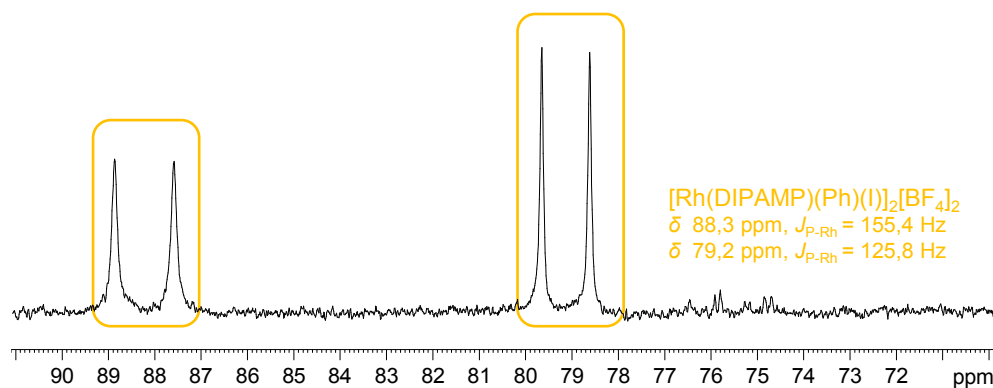


Abbildung A 32:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach Zugabe von  $5,0 \cdot 10^{-1}$  mmol Biphenyl und  $5,0 \cdot 10^{-1}$  mmol Iodbenzol zu  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  (50:50:1) in 0,8 ml  $\text{MeOH-d}_4$ . Für den Biphenyl-Aromatenkomplex  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\eta^6\text{-Biphenyl})]\text{BF}_4$  wäre ein Dublett bei 73,2 ppm mit einer Kopplung von  $J_{\text{P-Rh}} = 205,7$  Hz zu erwarten, vergleiche Abbildung 3.6.

## 7.2.3 Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 4

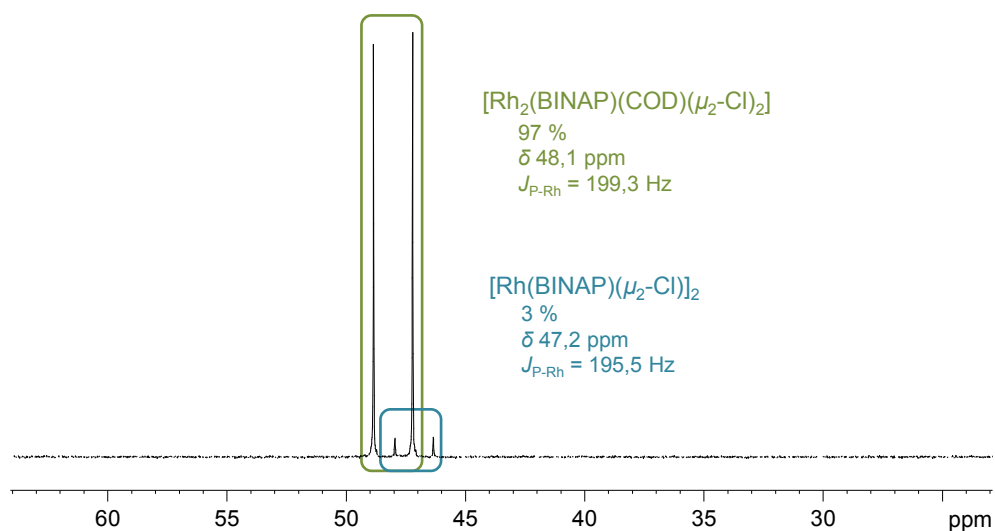


Abbildung A 33:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  und BINAP im Verhältnis 1:1 in  $\text{THF-d}_8$ .

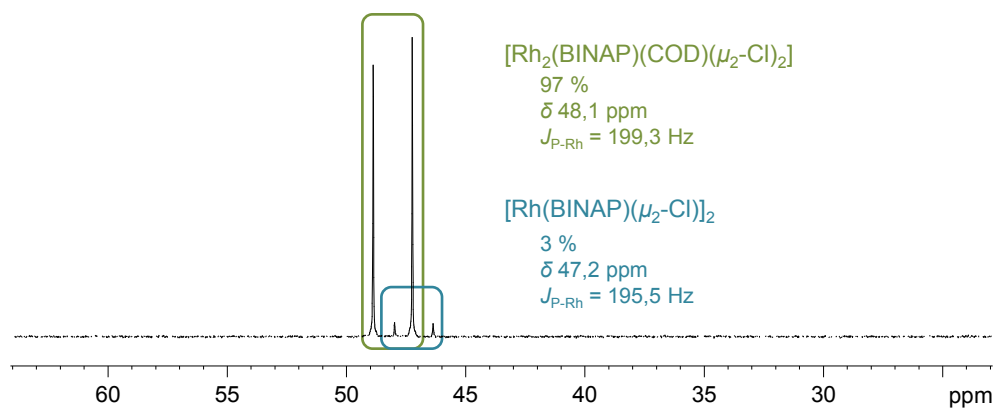


Abbildung A 34:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus Abbildung A 33 nach Zugabe von 40 Äquivalenten COD.

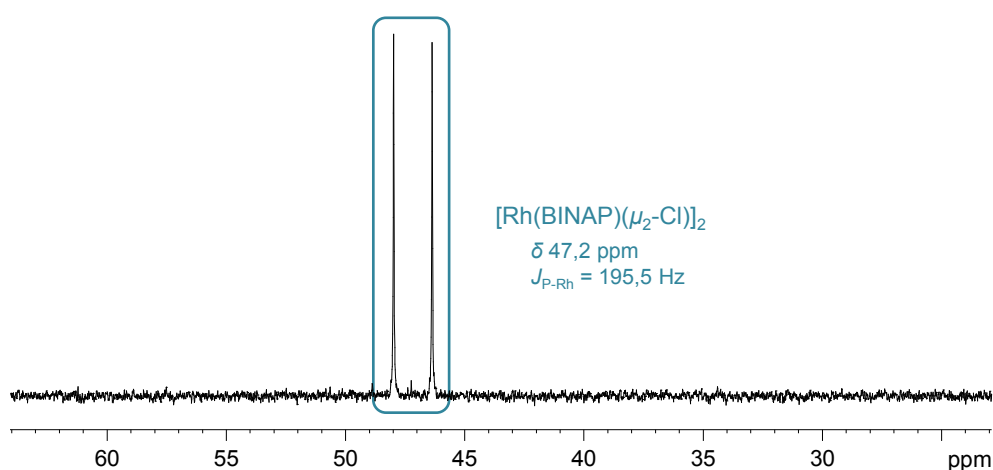


Abbildung A 35:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  und BINAP im Verhältnis 1:2 und mit 500 Äquivalenten COD in  $\text{THF-d}_8$ .

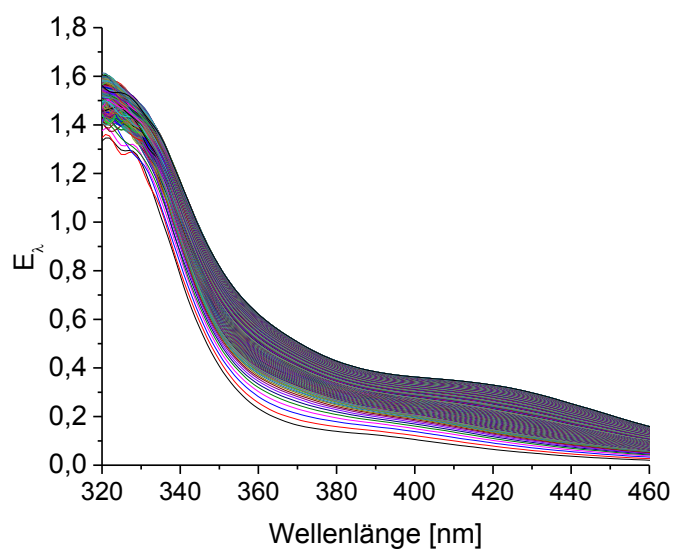


Abbildung A 36: UV/Vis-Reaktionsspektren für die Reaktion von  $4,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  und  $2,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  BINAP (1:5) in THF zur separaten Untersuchung des zweiten Teilschrittes der Folgereaktion in Schema 4.3.

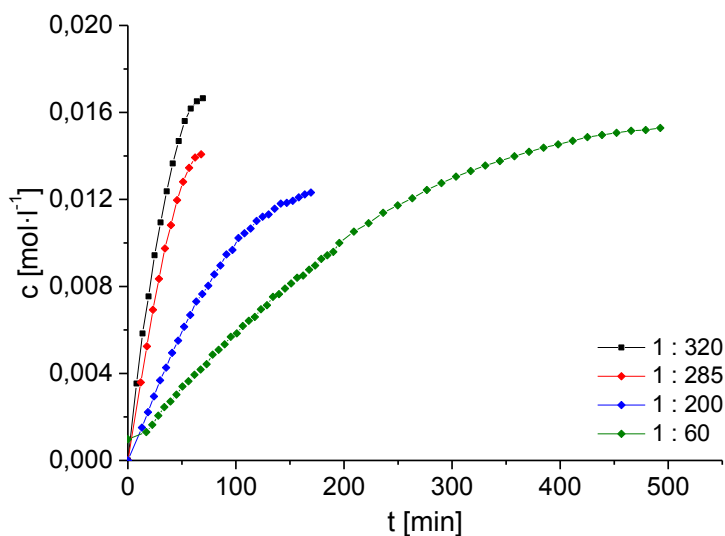


Abbildung A 37: Verfolgung der Konzentrationszunahme des Produktes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$  bei der Umsetzung des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  mit einem 320-fachen Überschuss COD ( $4,72 \cdot 10^{-3}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ , schwarz), einem 285-fachen Überschuss COD ( $4,54 \cdot 10^{-3}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ , rot), einem 200-fachen Überschuss COD ( $4,99 \cdot 10^{-3}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ , blau) und einem 60-fachen Überschuss COD ( $5,17 \cdot 10^{-3}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ , grün) jeweils in 0,6 ml THF- $d_8$  durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie.

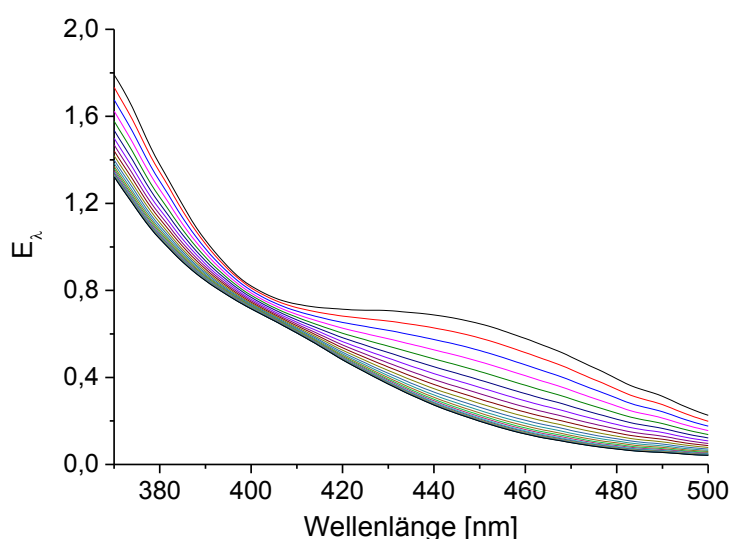


Abbildung A 38: UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung von  $2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$  und  $2,42 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  COD (1:860) in THF bei  $25,0^\circ\text{C}$ . Gesamtmesszeit 185 min, Spektrintervall 0,9 s. Es ist nur jedes 500. Spektrum abgebildet.

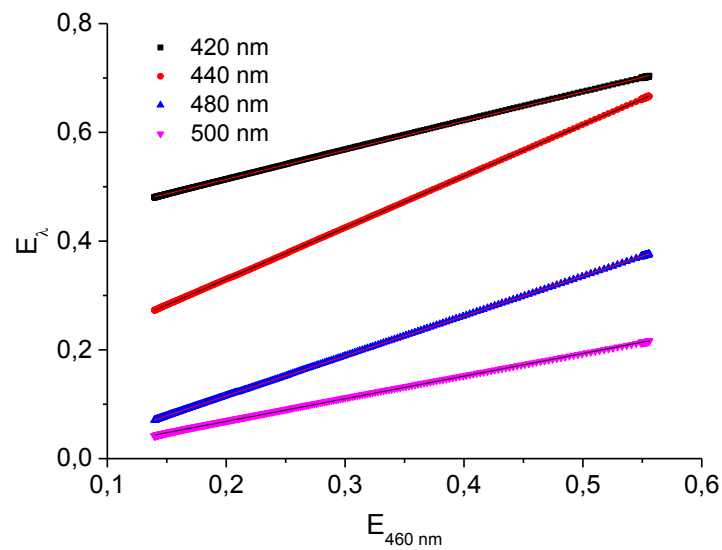


Abbildung A 39: Extinktionsdiagramm für ausgewählte Wellenlängen aus den UV/Vis-Reaktionsspektren in Abbildung A 38.

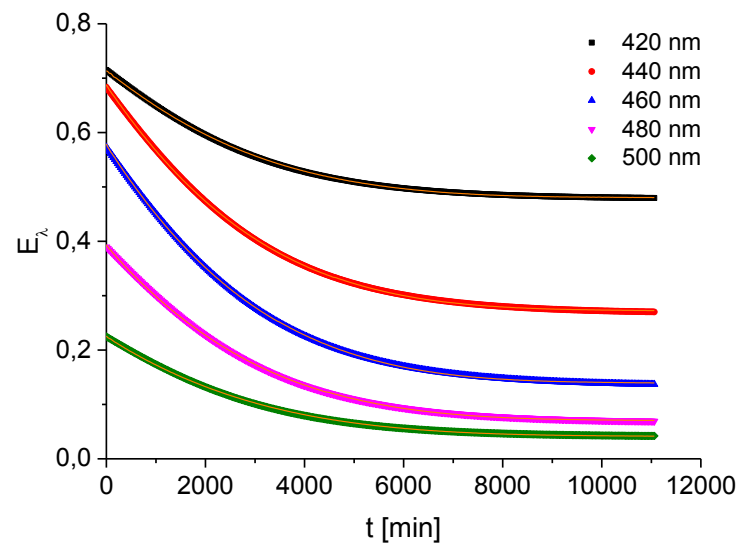


Abbildung A 40: Graphische Darstellung der nichtlinearen Optimierung nach Gleichung (4.14) für ausgewählte Wellenlängen aus den UV/Vis-Reaktionsspektren in Abbildung A 38.

## 7.2.4 Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 5

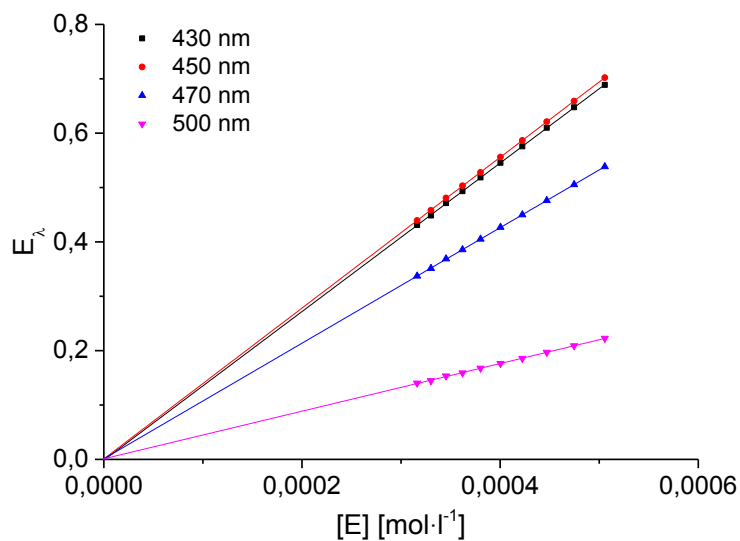


Abbildung A 41: Auftragung der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration für ausgewählte Wellenlängen für die UV/Vis-Spektren der Verdünnung von  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  in 16,0 ml MeOH in Abbildung 5.1.

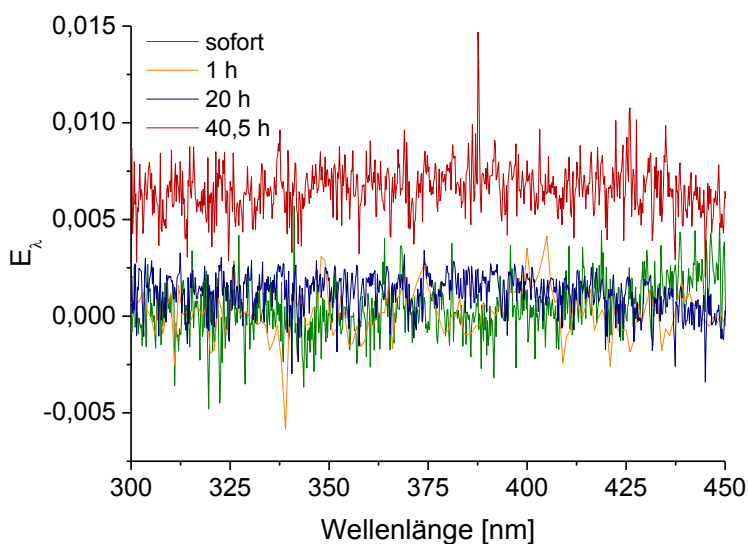


Abbildung A 42: Basisliniendrift des UV/Vis-Spektrometers (Cary 4000) über einen Zeitraum von 40,5 Stunden in Abhängigkeit von der Wellenlänge.



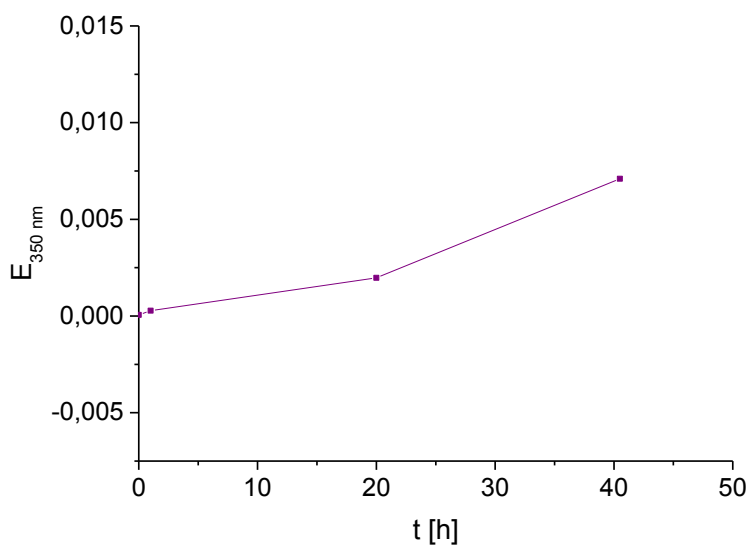


Abbildung A 43: Darstellung des Basisliniendriftes in Abbildung A 42 repräsentativ für die Wellenlänge von 350 nm als Funktion der Zeit.

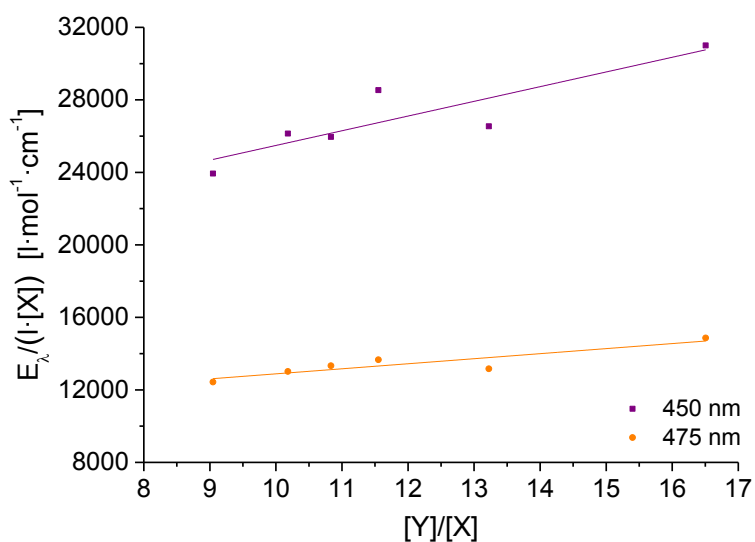


Abbildung A 44: Lineare Auftragung nach Gleichung (5.11) bei den Wellenlängen 400 nm und 475 nm der temperaturabhängig registrierten UV/Vis-Spektren der im Gleichgewicht vorliegenden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten in Abbildung 5.2 links.

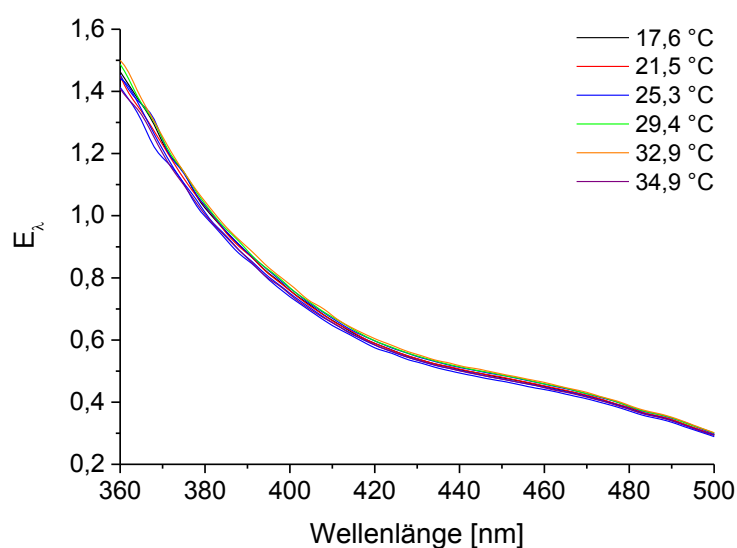


Abbildung A 45: UV/Vis-Spektren der im Gleichgewicht vorliegenden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  bei verschiedenen Temperaturen gemessen mit einer Kombination aus Diodenarray und stopped-flow Einheit.

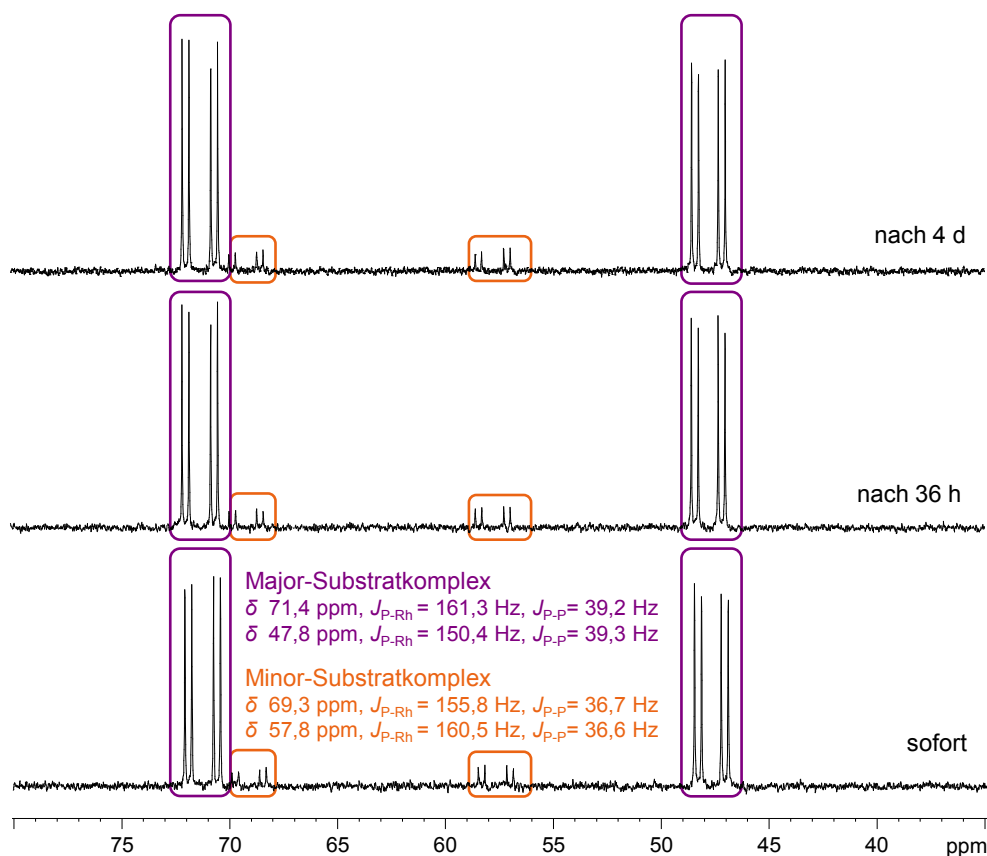


Abbildung A 46: Zeitliche Abfolge von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von  $1,6 \cdot 10^{-2}$  mmol  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  und 1,14 mmol AMe (Verhältnis 1:70) in 0,9 ml  $\text{MeOH-d}_4$  über einen Zeitraum von vier Tagen. Es wurde sofort nach dem Zusammengeben der Reaktionspartner, nach 36 Stunden und nach 4 Tagen jeweils ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum registriert. Die Reaktionslösung veränderte sich über den gesamten Zeitraum nicht.

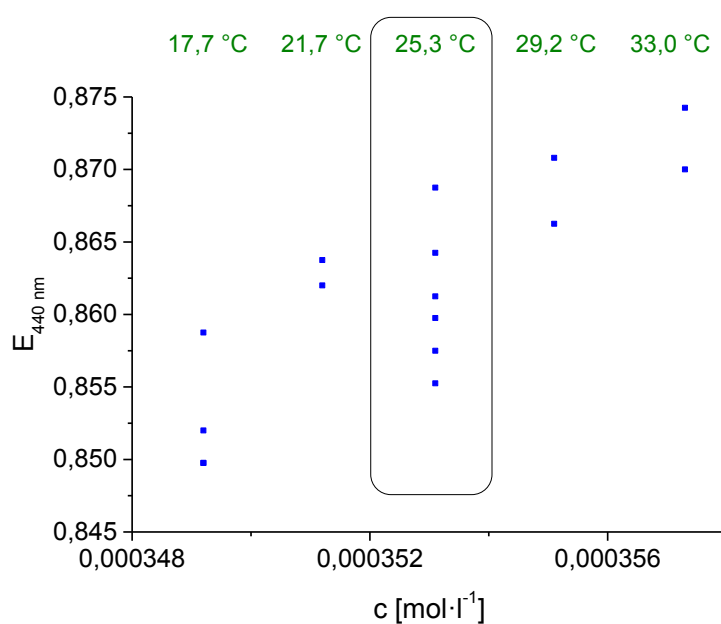


Abbildung A 47: Gemessene Extinktion des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die Wellenlänge 440 nm.

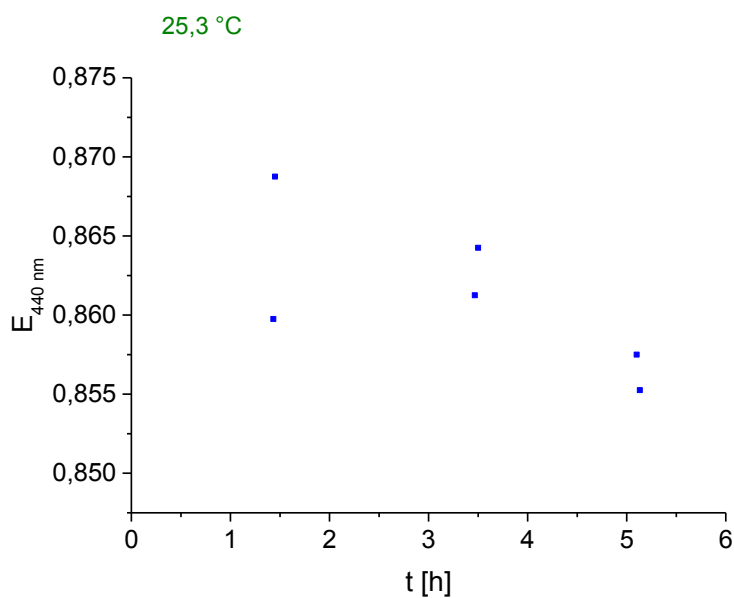


Abbildung A 48: Darstellung der gemessenen Extinktion aus Abbildung A 47 bei 25,3 °C in Abhängigkeit von der Messzeit für die ausgewählte Wellenlänge von 440 nm.

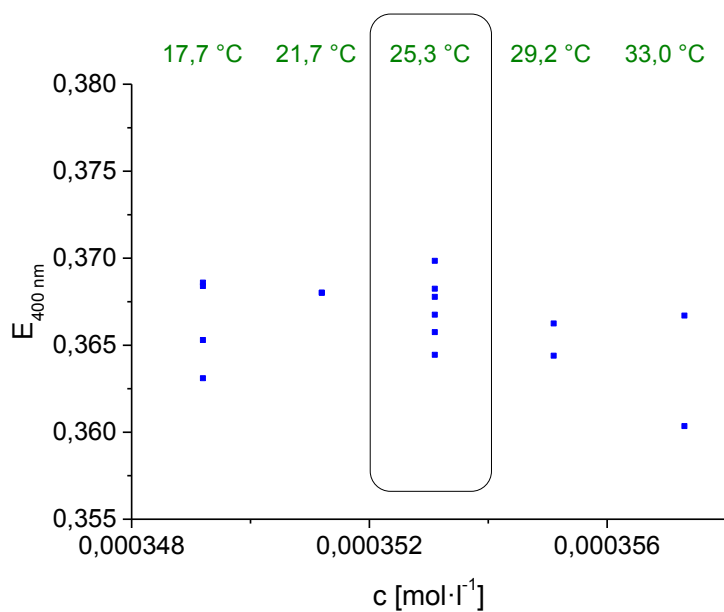


Abbildung A 49: Gemessene Extinktion des Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die Wellenlänge 400 nm.

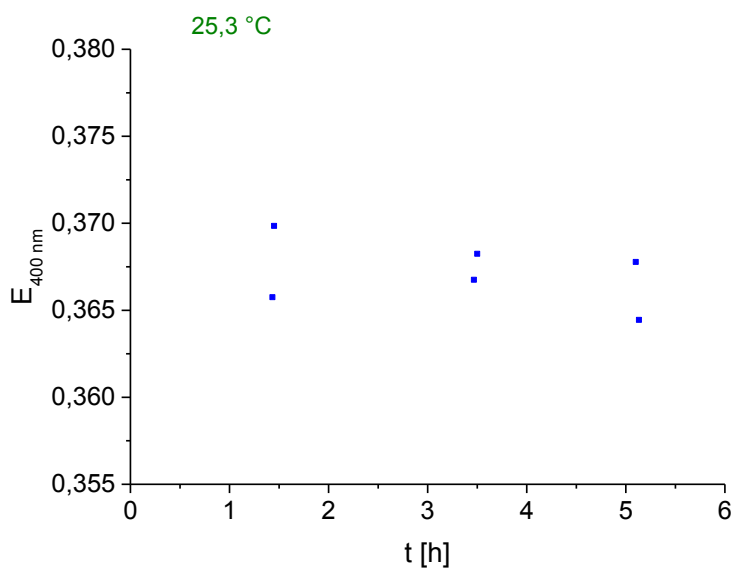


Abbildung A 50: Darstellung der gemessenen Extinktion aus Abbildung A 49 bei 25,3 °C in Abhängigkeit von der Messzeit für die ausgewählte Wellenlänge von 400 nm.

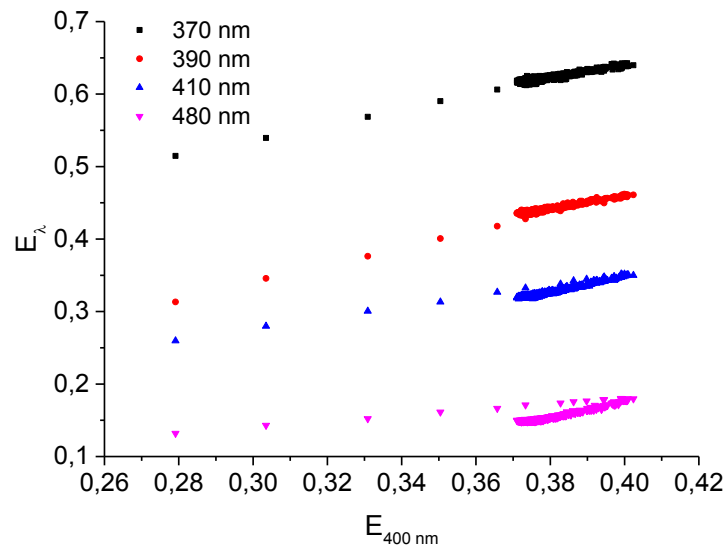


Abbildung A 51: Extinktionsdiagramm mit der Referenzwellenlänge von 400 nm zu den UV/Vis-Reaktionsspektren in Abbildung 5.9 über einen Zeitraum von 3 s. Hierbei liegt keine einheitliche Reaktion mehr vor, statt dessen sind zwei separate Reaktionsteile zu erkennen.

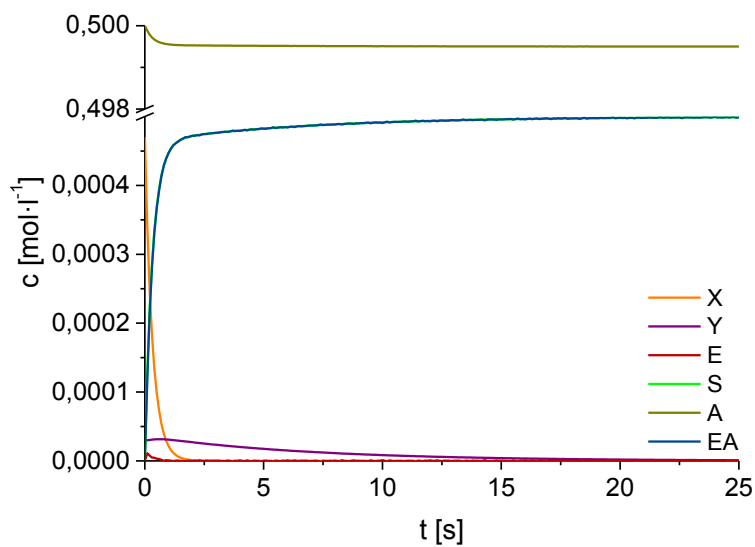


Abbildung A 52: Simulierter Konzentrations-Zeit-Verlauf unter denselben Bedingungen wie in der in Abbildung 5.12 dargestellten Simulation, jedoch mit vertauschten Ausgangskonzentrationen:  $[X]_0 = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $[Y]_0 = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

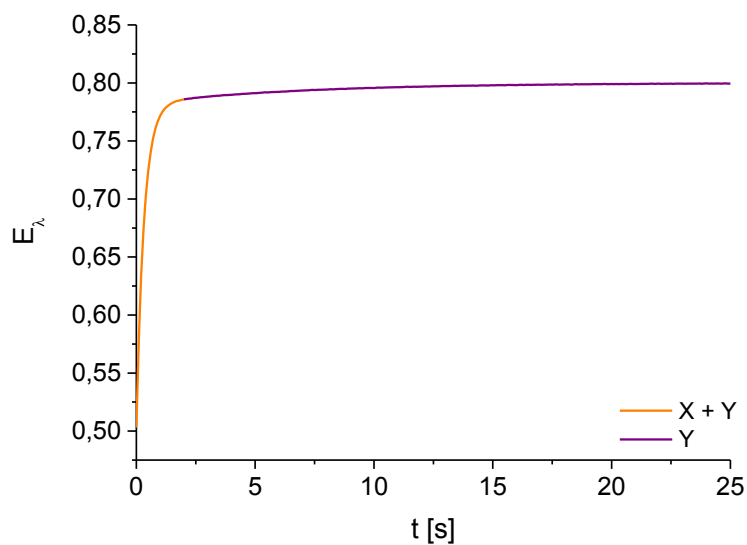


Abbildung A 53: Durch Multiplikation mit den Extinktionskoeffizienten nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz wird aus dem in Abbildung A 52 dargestellten Konzentrations-Zeit-Verlauf der entsprechende Extinktions-Zeit-Verlauf erhalten.

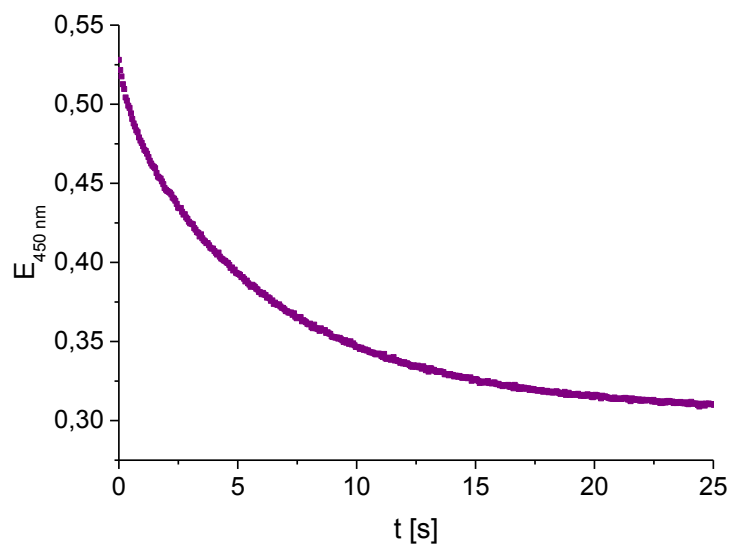


Abbildung A 54: Extinktions-Zeit-Verlauf für die Beispielwellenlänge von 450 nm aus den in Abbildung 5.13 links dargestellten UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung der Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit Toluol (1:1700) in MeOH.

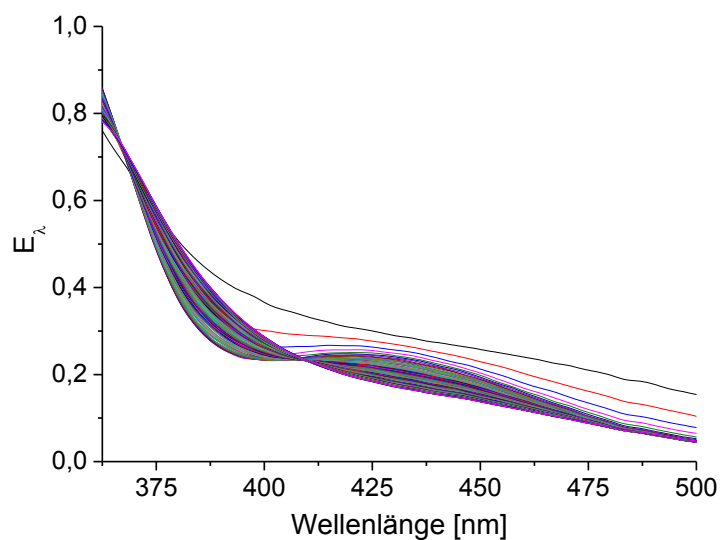


Abbildung A 55: UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung von  $2,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Katalysator-Substrat-Komplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit  $6,22 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  Anilin (1:2900) in MeOH.

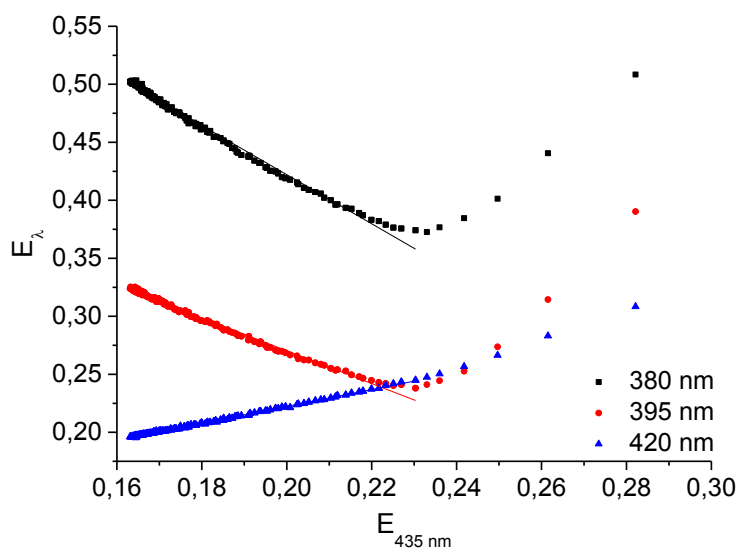


Abbildung A 56: Extinctionsdiagramm für die in Abbildung A 55 dargestellten UV/Vis-Reaktionsspektren mit der Referenzwellenlänge von 435 nm. Es liegt keine kinetisch einheitliche Reaktion vor.

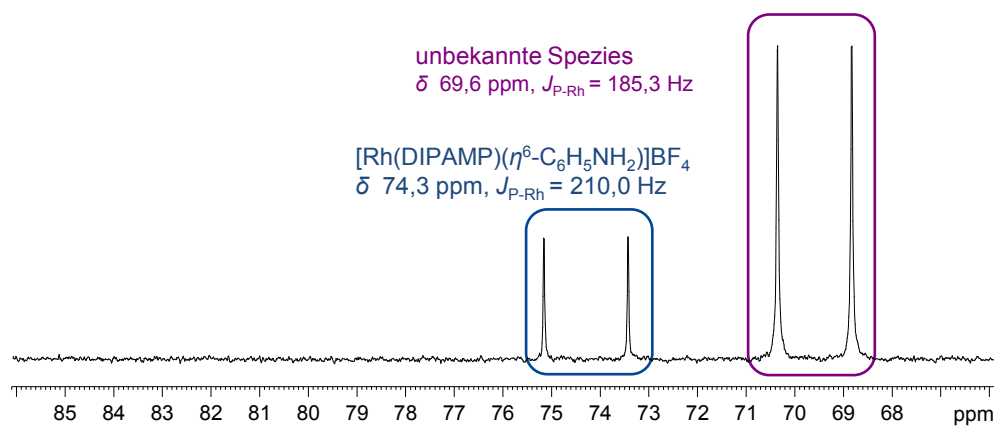


Abbildung A 57:  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mmol des Katalysator-Substrat-Komplexes  $[Rh(DIPAMP)(AMe)]BF_4$  mit 5,5 mmol Anilin (1:700) in 0,5 ml MeOH- $d_4$  bei Raumtemperatur. Neben dem Aromatenkomplex entsteht eine weitere unbekannte Spezies.

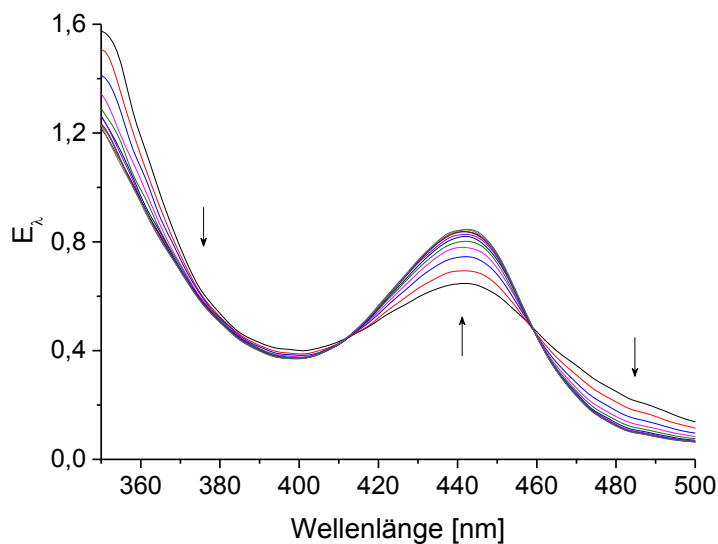


Abbildung A 58: UV/Vis-Reaktionsspektren der Umsetzung von  $4,63 \cdot 10^{-4}$  mol·l $^{-1}$  des Solvenskomplexes  $[Rh(DIPAMP)(MeOH)_2]BF_4$  mit  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol·l $^{-1}$  des Diolefins COD (Verhältnis 1:22) in MeOH.



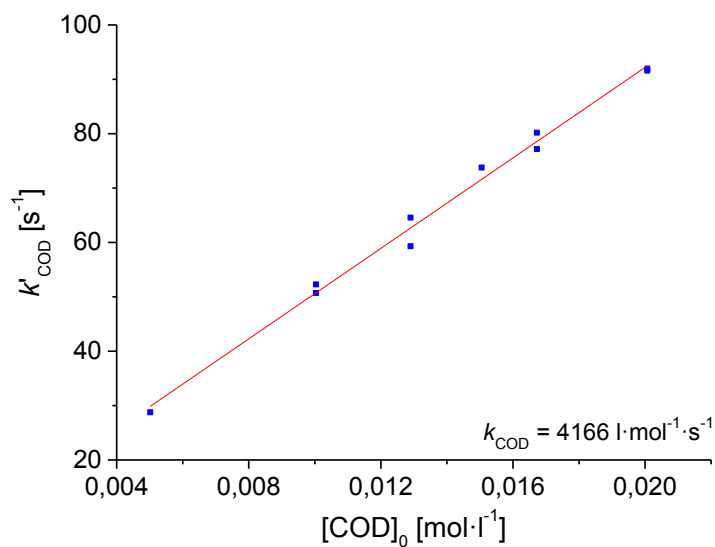


Abbildung A 59: Auftragung der ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung gegen die eingesetzten Ausgangssubstratkonzentrationen bei der Umsetzung des Solvenskomplexes  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  mit dem Diolefin COD zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung.

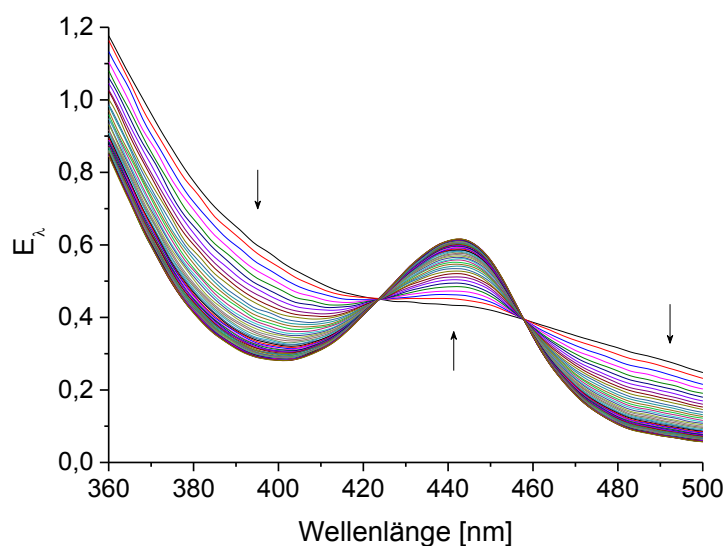


Abbildung A 60: UV/Vis-Reaktionspektren der Umsetzung von  $3,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  der Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit  $4,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Diolefins COD in MeOH.

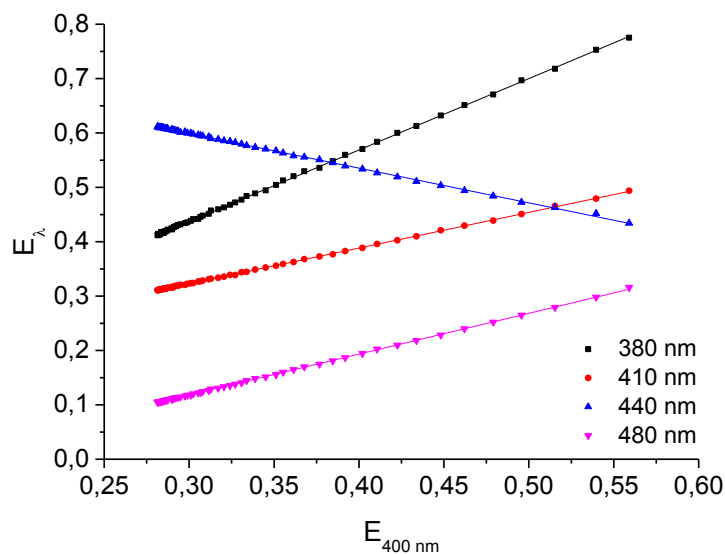


Abbildung A 61: Extinktionsdiagramm mit der Referenzwellenlänge 400 nm zu den in Abbildung A 60 dargestellten UV/Vis-Reaktionspektren der Umsetzung der Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit dem Diolefin COD in MeOH.

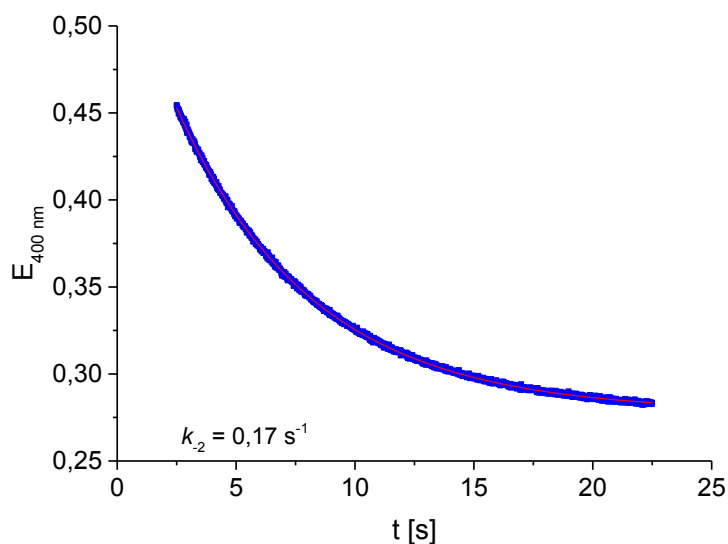


Abbildung A 62: Nichtlinearer Ausgleich 1. Ordnung der gemessenen Extinktion bei der Wellenlänge 400 nm aus den UV/Vis-Reaktionsspektren in Abbildung A 60 zur Bestimmung von  $k_2$ .

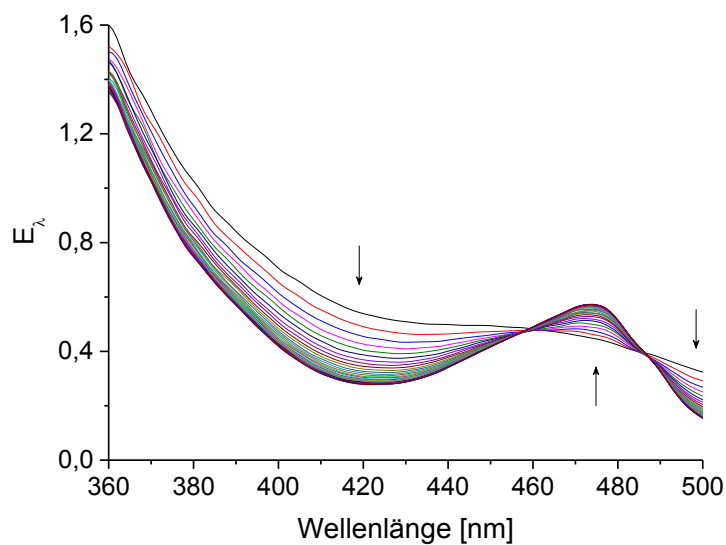


Abbildung A 63: UV/Vis-Reaktionspektren der Umsetzung von  $3,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  der Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit  $1,06 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  des Diolefins NBD in MeOH.

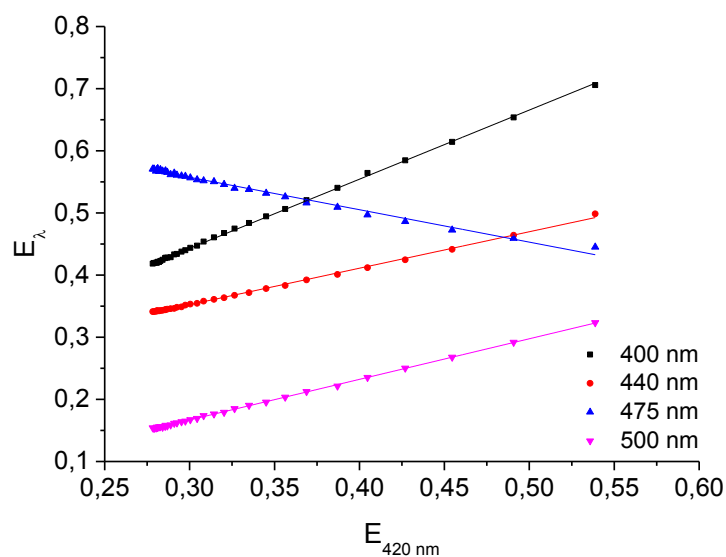


Abbildung A 64: Extinktionsdiagramm mit der Referenzwellenlänge 420 nm zu den in Abbildung A 63 dargestellten UV/Vis-Reaktionspektren der Umsetzung der Katalysator-Substrat-Komplexe  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{AMe})]\text{BF}_4$  mit dem Diolefin NBD in MeOH.

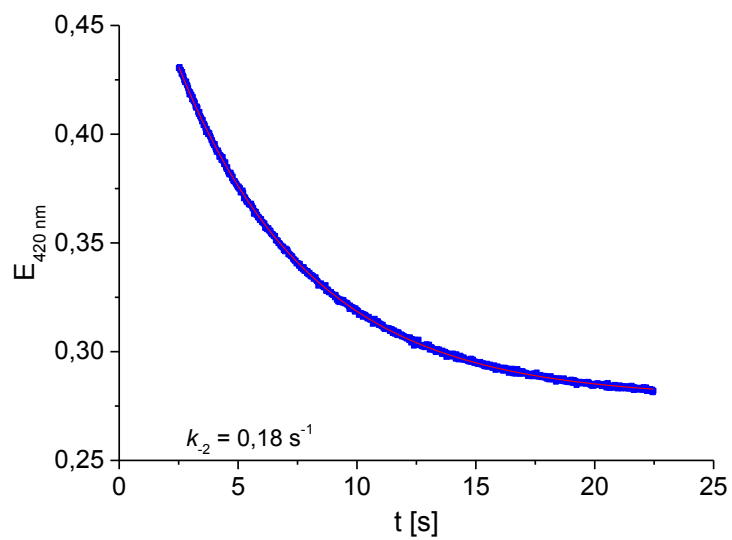
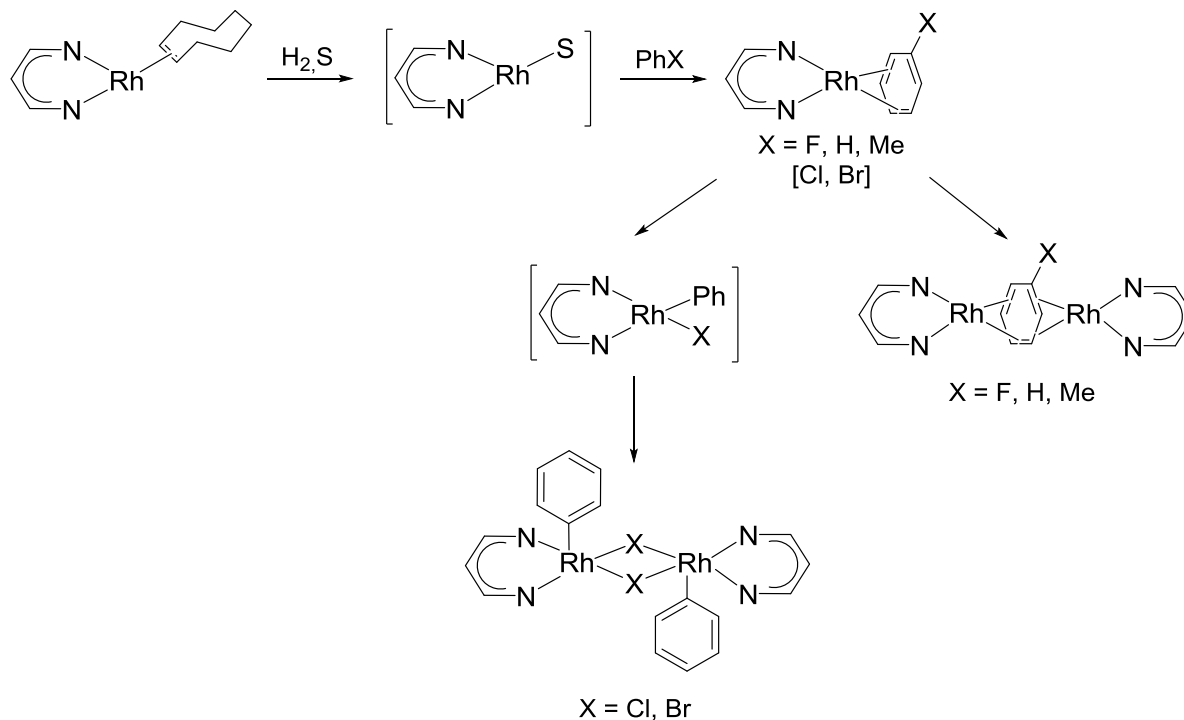


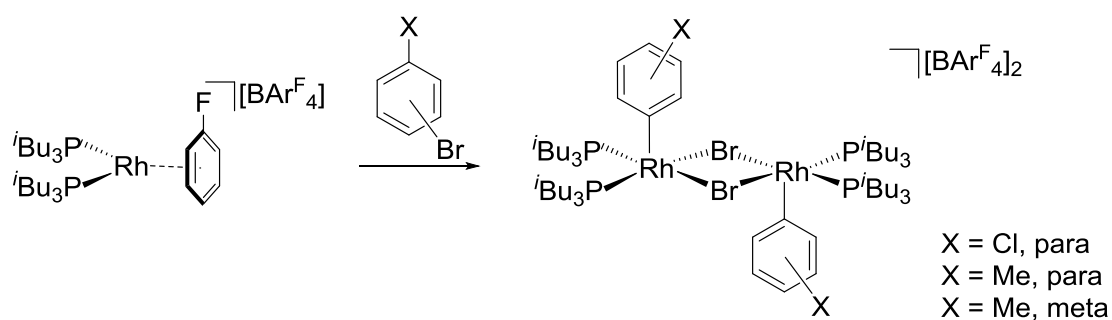
Abbildung A 65: Nichtlinearer Ausgleich 1. Ordnung der gemessenen Extinktion bei der Wellenlänge 420 nm aus den UV/Vis-Reaktionsspektren in Abbildung A 63 zur Bestimmung von  $k_{-2}$ .

## 7.3 Ergänzende Schemata

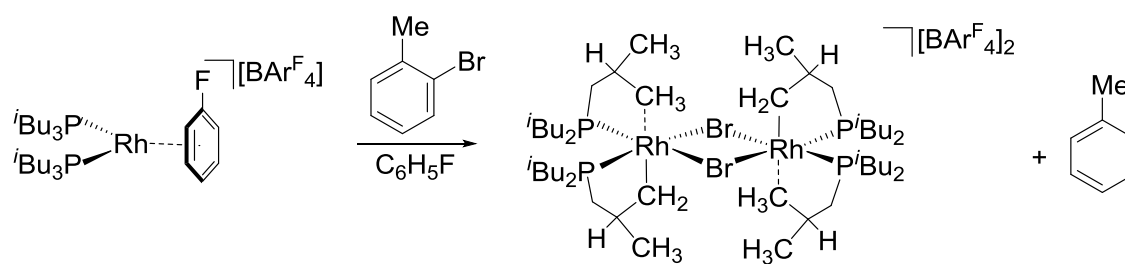
### 7.3.1 Ergänzende Schemata zu Kapitel 3



Schema A 1: Konkurrenz zwischen Aromatenkomplexbildung und oxidativer Addition in Abhängigkeit vom eingesetzten Arylhalogenid nach Budzelaar *et al.*<sup>[68]</sup>



Schema A 2: Oxidative Addition der *meta*- und *para*substituierten Arylbromide an das  $[\text{Rh}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]^+$ -Fragment unter Bildung der entsprechenden dimeren,  $\mu_2$ -Bromoverbrückten Komplexe nach Weller *et al.*<sup>[67b]</sup>



Schema A 3: CH-Aktivierung der Isobutylphosphine unter Bildung des Komplexes  $\text{Rh}\{\text{P}^i\text{Bu}_2(\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2)\}(\text{P}^i\text{Bu}_3)(\mu_2\text{-Br})_2[\text{BARF}_4]_2$  nach *Weller et al.* <sup>[67b]</sup>

## 7.4 Ergänzende Tabellen

### 7.4.1 Ergänzende Tabellen zu Kapitel 2

Tabelle A 4: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel der Rhodium-Aromatenkomplexe dieser Arbeit (Abbildung 2.3) und ausgewählter Literaturbeispiele im Vergleich.

Ligand	Aromat	Abstand Rh-P [Å]	Abstand Rh- $\eta^6$ -C [Å]	Winkel P-Rh-P [°]
Me-DuPhos	Ethylbenzol	2,203 - 2,206(1)	2,253 - 2,337(4)	85,04(3)
TangPhos	Mesitylen	2,242 - 2,243(2)	2,292 - 2,418(5)	85,07(4)
Me-DuPhos	Benzol <sup>[23]</sup>	2,207 - 2,215(2)	2,291 - 2,353(9)	84,80(7)
TangPhos	Benzol <sup>[23]</sup>	2,221 - 2,234(2)	2,273 - 2,369(6)	84,99(5); 85,15(4)

## 7.4.2 Ergänzende Tabellen zu Kapitel 3

Tabelle A 5: Ausgewählte Bindungslängen in den Molekülstrukturen der Produkte der oxidativen Addition der Arylhalogenide an die kationischen Rhodium-Solvenskomplexe (Abbildung 3.1, Abbildung 3.2, Abbildung 3.3).

Komplex	Abstand Rh-P [Å]	Abstand Rh-C [Å]	Abstand Rh-O1 [Å]	Abstand Rh-O3 [Å]	Abstand Rh-X [Å]
[Rh(DIPAMP)(Ph)(Cl)(MeOH)]BF <sub>4</sub>	2,215 - 2,240(3)	2,004(8)	2,326(6)	2,228(6)	2,424(2)
[Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF <sub>4</sub>	2,220 - 2,223(1)	2,007(3)	2,339(2)	2,175(2)	2,556(1)
[Rh(DIPAMP)(Ph)(I)] <sub>2</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	2,249 - 2,325(2)	2,049(6)	2,340(4)	-	2,699(1)

Tabelle A 6: Ausgewählte Winkel in den Molekülstrukturen der Produkte der oxidativen Addition der Arylhalogenide an die kationischen Rhodium-Solvenskomplexe (Abbildung 3.1, Abbildung 3.2, Abbildung 3.3).

Komplex	P <sub>1</sub> -Rh-P <sub>2</sub> [°]	O <sub>3</sub> -Rh-C [°]	O <sub>1</sub> -Rh-C [°]	P <sub>1</sub> -Rh-X [°]	P <sub>2</sub> -Rh-O <sub>3</sub> [°]
[Rh(DIPAMP)(Ph)(Cl)(MeOH)]BF <sub>4</sub>	85,56(7)	91,54(25)	168,95(24)	170,37(7)	176,87(17)
[Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF <sub>4</sub>	86,63(2)	91,51(9)	170,40(7)	171,60(2)	174,63(5)

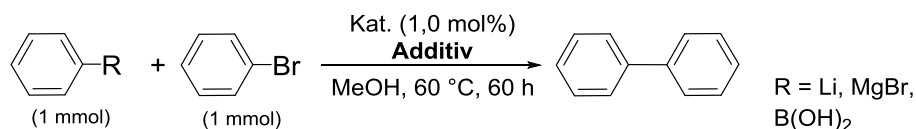
Komplex	P <sub>1</sub> -Rh-P <sub>2</sub> [°]	I <sub>1</sub> -Rh-I <sub>2</sub> [°]	O <sub>1</sub> -Rh-C [°]	P <sub>1</sub> -Rh-I <sub>2</sub> [°]	P <sub>2</sub> -Rh-I <sub>1</sub> [°]
[Rh(DIPAMP)(Ph)(I)] <sub>2</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	83,79(6)	81,48(2)	176,68(20)	169,92(4)	173,19(5)

Tabelle A 7: Ausgewählte Bindungslängen der Molekülstruktur des Komplexes [Rh(DIPAMP)(Ph)(I)]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (Abbildung 3.2) im Vergleich mit ausgewählten Literaturbeispielen.

Komplex	Abstand Rh-Rh [Å]	Abstand Rh-C [Å]	Abstand Rh-X [Å]
[Rh(DIPAMP)(Ph)(I)] <sub>2</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	4,182(2)	2,049(6)	2,699(1)
[RhCl( <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> ){C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl(BAr <sup>Cl</sup> <sub>3</sub> )}] <sub>2</sub> <sup>[67c]</sup>	3,700(4)	2,030(3)	2,446(8)
[Rh( <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P <sup>i</sup> Bu <sub>2</sub> ){C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> }(μ-Br)] <sub>2</sub> [BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> <sup>[67c]</sup>	3,921(4)	2,024(6)	2,598(7)



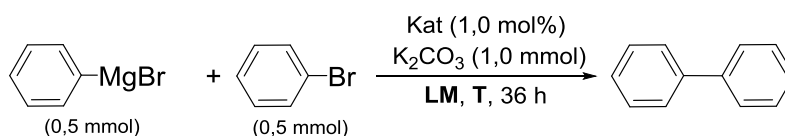
Tabelle A 8: Orientierende Versuche zur C-C-Bindungsbildung mit verschiedenen Substraten und Additiven.



Eintrag	Substrat	Additiv	Ausbeute [%]
1	PhLi	-	1
2	PhLi	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-
3	PhLi	HBf <sub>4</sub>	5
4	PhMgBr	-	10
5	PhMgBr	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10
6	PhMgBr	HBf <sub>4</sub>	12
7	PhB(OH) <sub>2</sub>	-	-
8	PhB(OH) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8
9	PhB(OH) <sub>2</sub>	HBf <sub>4</sub>	1

Reaktionsbedingungen: Es wurden 1,0 mmol des entsprechenden metallorganischen Substrates, 1,0 mmol Brombenzol und ggf. 1,0 mmol eines Additives mit 1,0 mol% des Katalysators [Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF<sub>4</sub> in 2,0 ml MeOH bei 60 °C für 60 Stunden umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten sind GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard.

Tabelle A 9: Variation des Lösungsmittels mit PhMgBr als Substrat.



Eintrag	LM	T [°C]	Ausbeute [%]
26	MeOH	60	10
27	MeCN	60	12
28	Dioxan	95	10
29	DMF	110	10
<b>30</b>	<b>DMSO</b>	<b>110</b>	<b>13</b>
31	PC	110	11

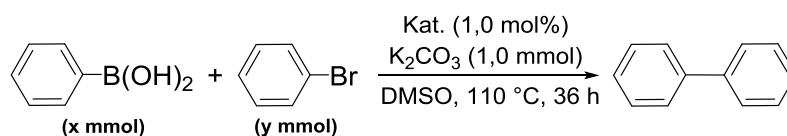
Reaktionsbedingungen: Es wurden 0,5 mmol PhMgBr, 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 1,0 mol% des Katalysators [Rh(DIPAMP)(Ph)(Br)(MeOH)]BF<sub>4</sub> in 2,0 ml Lösungsmittel für 36 Stunden umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten sind GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard.

Tabelle A 10: Variation der eingesetzten Base mit PhMgBr als Substrat.



Eintrag	Base	Ausbeute [%]
30	$\text{K}_2\text{CO}_3$	13
32	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	7
<b>33</b>	<b><math>\text{K}^t\text{BuO}</math></b>	<b>14</b>
34	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	10
<b>35</b>	<b><math>\text{NaHCO}_3</math></b>	<b>14</b>

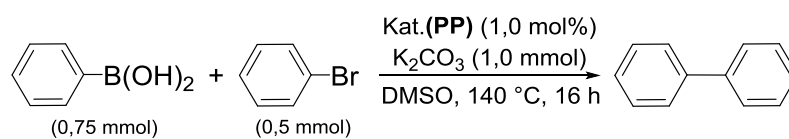
Reaktionsbedingungen: Es wurden 0,5 mmol PhMgBr, 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol der entsprechenden Base mit 1,0 mol% des Katalysators  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  in 4,0 ml DMSO bei 110 °C für 36 Stunden umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten sind GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard.

Tabelle A 11: Variation des Verhältnisses  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ /Brombenzol.

Eintrag	x [mmol]	y [mmol]	Ausbeute [%]
14	0,5	0,5	51
36	0,5	0,6	51
37	0,6	0,5	56
<b>38</b>	<b>0,75</b>	<b>0,5</b>	<b>60</b>

Reaktionsbedingungen: Es wurden x mmol  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ , y mmol Brombenzol und 1,0 mmol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 1,0 mol% des Katalysators  $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Ph})(\text{Br})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$  in 4,0 ml DMSO bei 110 °C für 36 Stunden umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten sind GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard.

Tabelle A 12: Variation des eingesetzten Liganden.



Eintrag	Ligand	Ausbeute [%]
<b>43</b>	<b>DIPAMP</b>	<b>77</b>
50	DPPE	71
53	Et-DuPhos	13
55	TangPhos	28
56	DPPF	0
57	BINAP	16
58	DuanPhos	32
59	Et-BPE	60
60	DPPB	53
61	DCPB	17
62	BICP	8

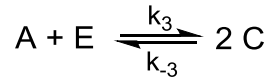
Reaktionsbedingungen: Es wurden 0,75 mmol PhB(OH)<sub>2</sub>, 0,5 mmol Brombenzol und 1,0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 1,0 mol% des entsprechenden Katalysators in 4,0 ml DMSO bei 140 °C für 16 Stunden umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten sind GC-Ausbeuten mit Mesitylen als internem Standard.

## 7.5 Mathematische Herleitungen

### 7.5.1 Mathematische Herleitungen zu Kapitel 4

#### 7.5.1.1 Numerische Lösung der Gleichgewichtsreaktion A und E zu 2C<sup>[lvii]</sup>

Es wird die mathematische Herleitung, sowohl für die Auswertung von Konzentrations-Zeit-Daten als auch Extinktions-Zeit-Daten, für das in Schema A 4 dargestellte Reaktionsmodell, gezeigt.



Schema A 4: Reaktionssequenz der Gleichgewichtsreaktion zwischen A und E mit 2C.

Die Reaktionslaufzahlen  $x_3$  und  $x_{-3}$  werden genutzt, um die beiden Teilreaktionen zu beschreiben. Da Hin- und Rückreaktion linear voneinander abhängen, lassen sich beide Teilreaktionen durch die Reaktionsvariable  $X$  zusammenfassen, siehe Tabelle A 13.

Tabelle A 13: Rechteckschema<sup>[108]</sup> mit Reaktionslaufzahlen und stöchiometrischen Koeffizienten für die in Schema A 4 dargestellte Reaktionssequenz.

	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	$\dot{x}_j$
$x_3$	-1	-1	+2	$k_3[A][E]$
$x_{-3}$	+1	+1	-2	$k_{-3}[C]^2$
$X$	-1	-1	+2	$k_3[A][E] - k_{-3}[C]^2$

Mit  $\dot{X} = \dot{x}_3 - \dot{x}_{-3}$  werden folgende Differentialgleichungen aufgestellt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_3[A][E] + k_{-3}[C]^2 = -\dot{x}_3 + \dot{x}_{-3} = -\dot{X} \quad (7.1)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_3[A][E] + k_{-3}[C]^2 = -\dot{x}_3 + \dot{x}_{-3} = -\dot{X} \quad (7.2)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = 2k_3[A][E] - 2k_{-3}[C]^2 = 2\dot{x}_3 - 2\dot{x}_{-3} = 2\dot{X} \quad (7.3)$$

<sup>[lvii]</sup> Die ausführliche mathematische Herleitung wurde bereits in den Supporting Information der Referenz [84] veröffentlicht.

Die Konzentrationen der einzelnen Spezies während der Reaktion sind:

$$\Delta[A] = [A] - [A]_0 = -x_3 + x_{-3} = -X \Rightarrow [A] = [A]_0 - X \quad (7.4)$$

$$\Delta[E] = [E] - [E]_0 = -x_3 + x_{-3} = -X \Rightarrow [E] = [E]_0 - X \quad (7.5)$$

$$\Delta[C] = [C] - [C]_0 = [C] = 2X \Rightarrow [C] = 2X \quad (7.6)$$

Durch Einsetzen der Konzentrationen resultiert folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dX}{dt} = k_3[A][E] - k_{-3}[C]^2 = k_3([A]_0 - X)([E]_0 - X) - 4k_{-3}X^2 \quad (7.7)$$

Ausmultiplizieren und Vereinfachen von Gleichung (7.7) führt zu:

$$\frac{dX}{dt} = k_3[A]_0[E]_0 - k_3[A]_0X - k_3[E]_0X + k_3X^2 - 4k_{-3}X^2 \quad (7.8)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_3[A]_0[E]_0 - X \left( \underbrace{k_3[A]_0 + k_3[E]_0}_{\zeta_2} - k_3X + 4k_{-3}X \right) \quad (7.9)$$

$X$  wird durch den Quotienten aus Extinktionsänderung und  $Q_\lambda$ , Gleichung (7.38), ausgedrückt.

$$\frac{d}{dt} \frac{E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}}{Q_\lambda} = k_3 \cdot [A]_0 \cdot [E]_0 - \zeta_2 \cdot \left( \frac{E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}}{Q_\lambda} \right) + (k_3 - 4k_{-3}) \cdot \left( \frac{E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}}{Q_\lambda} \right)^2 \quad (7.10)$$

$$\frac{d}{dt} (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}) = k_3 \cdot [A]_0 \cdot [E]_0 \cdot Q_\lambda - \zeta_2 \cdot (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}) + \frac{k_3 - 4k_{-3}}{Q_\lambda} \cdot (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0})^2 \quad (7.11)$$

Integration führt zu:

$$\begin{aligned} E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} &= k_3 \cdot [A]_0 \cdot [E]_0 \cdot Q_\lambda \cdot (t - t_0) - \zeta_2 \int_{t_0}^t (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0}) dt \\ &\quad + \frac{k_3 - 4k_{-3}}{Q_\lambda} \int_{t_0}^t (E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0})^2 dt \end{aligned} \quad (7.12)$$

Vereinfachung durch Einführen der Koeffizienten  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$  und  $\zeta_3$ :

$$\zeta_1 = k_3 \cdot [A]_0 \cdot [E]_0 \cdot Q_\lambda \quad \zeta_2 = k_3 \cdot ([A]_0 + [E]_0) \quad \zeta_3 = \frac{k_3 - 4 \cdot k_{-3}}{Q_\lambda} \quad (7.13)$$

Gleichung (7.12) wird umgeformt zu:

$$\begin{aligned} E_{\lambda,t} &= E_{\lambda,0} + (\zeta_1 + \zeta_2 E_{\lambda,0} + \zeta_3 E_{\lambda,0}^2)(t - t_0) - (\zeta_2 + 2\zeta_3 E_{\lambda,0}) \int_{t_0}^t E_{\lambda,t} dt \\ &\quad + \zeta_3 \int_{t_0}^t E_{\lambda,t}^2 dt \end{aligned} \quad (7.14)$$

Durch Umstellen können nach Bestimmung der Koeffizienten  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$  und  $\zeta_3$  die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  und  $k_{-3}$  berechnet werden.

$$\underline{k_3 = \frac{\zeta_2}{[A]_0 + [E]_0} \qquad \underline{k_{-3} = \frac{k_3}{4} - \frac{\zeta_1 \cdot \zeta_3}{4 \cdot k_3 \cdot [A]_0 \cdot [E]_0}} \quad (7.15)$$

**7.5.1.2 Analytische Lösung der Gleichgewichtsreaktion A und E zu 2C<sup>[lvii]</sup>**

Ausgehend von der Differentialgleichung (7.7) wird die analytische Auswertung gezeigt.

Die Variablen in Gleichung (7.7) werden substituiert durch:

$$\gamma = \frac{X}{[A]_0} \quad \beta = \frac{[E]_0}{[A]_0} \quad \kappa_3 = k_3[A]_0 \quad \kappa_{-3} = k_{-3}[A]_0 \quad K = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{\kappa_3}{\kappa_{-3}} \quad (7.16)$$

und führen so zu Gleichung (7.17), die ausschließlich aus dimensionslosen Variablen besteht.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \kappa_{-3}(K-4) \left[ \gamma^2 - \frac{K}{K-4}(1+\beta)\gamma + \frac{K}{K-4}\beta \right] \quad (7.17)$$

Das Polynom kann auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \kappa_{-3}(K-4)[(\gamma - \gamma_\infty)(\gamma - \gamma_u)] \quad (7.18)$$

Dabei repräsentiert  $\gamma_\infty$  den Wert von  $\gamma$  im eingestellten Gleichgewicht und  $\gamma_u$  eine physikalisch nutzlose Lösung des Polynomes. Das Polynom selber kann durch die bekannte quadratische Gleichung gelöst werden.

$$0 = \gamma^2 - \frac{K}{K-4}(1+\beta)\gamma + \frac{K}{K-4}\beta \quad (7.19)$$

$$\gamma_u = \frac{K + \beta K + \sqrt{K} \sqrt{16\beta + K - 2\beta K + \beta^2 K}}{2(K-4)} \quad (7.20)$$

$$\gamma_\infty = \frac{K + \beta K - \sqrt{K} \sqrt{16\beta + K - 2\beta K + \beta^2 K}}{2(K-4)} \quad (7.21)$$

Rücksubstituiert mit den Termen aus Gleichung (7.16) ergeben sich für  $\gamma_u$  und  $\gamma_\infty$ :

$$\gamma_u = \frac{\frac{k_3}{k_{-3}} \left( 1 + \frac{[E]_0}{[A]_0} \right) + \sqrt{\frac{k_3}{k_{-3}}} \sqrt{16 \frac{[E]_0}{[A]_0} + \frac{k_3}{k_{-3}} \left( 1 - 2 \frac{[E]_0}{[A]_0} + \frac{[E]_0^2}{[A]_0^2} \right)}}{2 \frac{k_3}{k_{-3}} - 8} \quad (7.22)$$

$$\gamma_\infty = \frac{\frac{k_3}{k_{-3}} \left( 1 + \frac{[E]_0}{[A]_0} \right) - \sqrt{\frac{k_3}{k_{-3}}} \sqrt{16 \frac{[E]_0}{[A]_0} + \frac{k_3}{k_{-3}} \left( 1 - 2 \frac{[E]_0}{[A]_0} + \frac{[E]_0^2}{[A]_0^2} \right)}}{2 \frac{k_3}{k_{-3}} - 8} \quad (7.23)$$

Für die Integration müssen zunächst die Variablen getrennt werden. Das erfolgt mit Hilfe der Partialbruchzerlegung.

$$\int_0^\gamma \frac{d\gamma}{(\gamma - \gamma_\infty)(\gamma - \gamma_u)} = \kappa_{-3}(K-4) \int_0^t dt \quad (7.24)$$

$$\frac{1}{(\gamma - \gamma_\infty)(\gamma - \gamma_u)} = \frac{A}{(\gamma - \gamma_\infty)} + \frac{B}{(\gamma - \gamma_u)} \quad (7.25)$$

$$1 = A \cdot (\gamma - \gamma_u) + B \cdot (\gamma - \gamma_\infty) \quad (7.26)$$

A und B werden durch Einsetzen bestimmt.

$$A = \frac{1}{\gamma_\infty - \gamma_u} \quad \text{und} \quad B = \frac{1}{\gamma_u - \gamma_\infty} \quad (7.27)$$

Mit dieser Zerlegung kann Gleichung (7.24) jetzt auch als Summe von Partialbrüchen dargestellt und integriert werden.

$$A \cdot \int_0^\gamma \frac{1}{\gamma - \gamma_\infty} d\gamma + B \cdot \int_0^\gamma \frac{1}{\gamma - \gamma_u} d\gamma = \kappa_{-3}(K-4) \int_0^t dt \quad (7.28)$$

Rücksubstitution, Integration und Transformation führen zu:

$$\frac{1}{\gamma_\infty - \gamma_u} \cdot \int_0^\gamma \frac{1}{\gamma - \gamma_\infty} d\gamma + \frac{1}{\gamma_u - \gamma_\infty} \cdot \int_0^\gamma \frac{1}{\gamma - \gamma_u} d\gamma = \kappa_{-3}(K-4) \int_0^t dt \quad (7.29)$$

$$\frac{1}{\gamma_\infty - \gamma_u} \cdot \left[ \ln(\gamma - \gamma_\infty) \right]_0^\gamma + \frac{1}{\gamma_u - \gamma_\infty} \cdot \left[ \ln(\gamma - \gamma_u) \right]_0^\gamma = \kappa_{-3}(K-4) \cdot t \quad (7.30)$$

$$\ln \frac{(\gamma - \gamma_\infty)\gamma_u}{(\gamma - \gamma_u)\gamma_\infty} = (\gamma_\infty - \gamma_u) \kappa_{-3}(K-4)t \quad (7.31)$$

Umstellen nach  $\gamma$ :

$$\psi = (\gamma_\infty - \gamma_u) \kappa_{-3}(K-4)t \quad (7.32)$$

$$e^\psi = \frac{(\gamma - \gamma_\infty) \cdot \gamma_u}{(\gamma - \gamma_u) \cdot \gamma_\infty} \quad (7.33)$$

$$\gamma = \gamma_\infty \cdot \frac{\left(1 - e^{(\gamma_\infty - \gamma_u) \kappa_{-3}(K-4)t}\right)}{1 - \frac{\gamma_\infty}{\gamma_u} \cdot e^{(\gamma_\infty - \gamma_u) \kappa_{-3}(K-4)t}} \quad (7.34)$$

Einführen des *Lambert-Beerschen* Gesetzes:

$$E_{\lambda,t} = l \cdot (\varepsilon_{\lambda,A}[A] + \varepsilon_{\lambda,E}[E] + \varepsilon_{\lambda,C}[C]) \quad (7.35)$$

Für die Extinktion zu Reaktionsbeginn bei  $t = 0$  gilt:

$$E_{\lambda,0} = l \cdot (\varepsilon_{\lambda,A}[A]_0 + \varepsilon_{\lambda,E}[E]_0) \quad (7.36)$$

Subtraktion der Gleichung (7.36) von Gleichung (7.35) führt zu:

$$E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} = \Delta E_\lambda = l[\varepsilon_{\lambda,A}([A] - [A]_0) + \varepsilon_{\lambda,E}([E] - [E]_0) + \varepsilon_{\lambda,C}([C])] \quad (7.37)$$

$[A] - [A]_0$ ;  $[E] - [E]_0$  und  $[C]$  werden durch die Reaktionslaufzahl  $X$  substituiert:



$$\begin{aligned}
 E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} &= l[\varepsilon_{\lambda,A}(-X) + \varepsilon_{\lambda,E}(-X) + \varepsilon_{\lambda,C}(2X)] \\
 &= l(-\varepsilon_{\lambda,A} - \varepsilon_{\lambda,E} + 2\varepsilon_{\lambda,C})X = Q_{\lambda} \cdot X
 \end{aligned}
 \tag{7.38}$$

Mit  $Q_{\lambda} = l \cdot (-\varepsilon_{\lambda,A} - \varepsilon_{\lambda,E} + 2\varepsilon_{\lambda,C})$  und  $X = \gamma \cdot [A]_0$  wird die finale Lösung erhalten, um die beiden Geschwindigkeitskonstanten aus den gemessenen Extinktions-Zeit-Daten zu bestimmen.

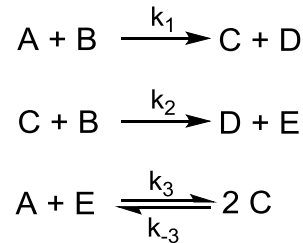
$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + Q_{\lambda}[A]_0 \gamma \tag{7.39}$$

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + Q_{\lambda}[A]_0 \gamma_{\infty} \cdot \frac{(1 - e^{(\gamma_{\infty} - \gamma_u)K_{-3}(K-4)t})}{1 - \frac{\gamma_{\infty}}{\gamma_u} \cdot e^{(\gamma_{\infty} - \gamma_u)K_{-3}(K-4)t}}
 \tag{7.40}$$


---

### 7.5.1.3 Ableitung zur Bestimmung der Ausgangskonzentrationen zur Separierung der beiden Teilschritte einer konkurrierenden Folgereaktion<sup>[lviii]</sup>

Es wird die mathematische Ableitung zur Wahl der geeigneten Ausgangskonzentrationen, mit denen eine Separierung der beiden Teilschritte der konkurrierenden Folgereaktion in Gegenwart einer Gleichgewichtsreaktion, siehe Schema A 5, möglich ist, dargestellt. Dies erfolgt für beide einzelnen Teilschritte.



Schema A 5: Reaktionssequenz einer konkurrierenden Folgereaktion mit jeweils irreversibler Teilreaktion 2. Ordnung in Gegenwart einer Gleichgewichtsreaktion zwischen Ausgangsstoff und Endprodukt auf der einen Seite und Intermediat der Folgereaktion auf der anderen Seite.

Die einzelnen Teilreaktionen können durch die Reaktionsvariablen  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  und  $x_{-3}$ , beschrieben werden, siehe Tabelle A 14.

Tabelle A 14: Rechteckschema<sup>[108]</sup> mit Reaktionslaufzahlen und stöchiometrischen Koeffizienten für die in Schema A 5 dargestellte Reaktionssequenz.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	$\dot{x}_j$
$x_1$	-1	-1	+1	+1	0	$k_1[A][B]$
$x_2$	0	-1	-1	+1	+1	$k_2[B][C]$
$x_3$	-1	0	+2	0	-1	$k_3[A][E]$
$x_{-3}$	+1	0	-2	0	+1	$k_{-3}[C]^2$

Es werden für die einzelnen Teilreaktionen folgende Differentialgleichungen aufgestellt.

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1[A][B] \quad (7.41)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2[B][C] \quad (7.42)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_3[E][A] \quad (7.43)$$

$$\frac{dx_{-3}}{dt} = k_{-3}[C]^2 \quad (7.44)$$

Für die Konzentrationen, der an der Reaktion beteiligten Spezies, gilt:

$$[A] - [A]_0 = -x_1 - x_3 + x_{-3} \quad (7.45)$$

$$[B] - [B]_0 = -x_1 - x_2 \quad (7.46)$$

$$[C] - [C]_0 = x_1 - x_2 + 2x_3 - 2x_{-3} \quad (7.47)$$

$$[D] - [D]_0 = x_1 + x_2 \quad (7.48)$$

$$[E] - [E]_0 = x_2 - x_3 + x_{-3} \quad (7.49)$$

Durch Einsetzen resultiert folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1([A]_0 - x_1 - x_3 + x_{-3})([B]_0 - x_1 - x_2) \quad (7.50)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2([B]_0 - x_1 - x_2)(x_1 - x_2 + 2x_3 - 2x_{-3}) \quad (7.51)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_3(x_2 - x_3 + x_{-3})([A]_0 - x_1 - x_3 + x_{-3}) \quad (7.52)$$

$$\frac{dx_{-3}}{dt} = k_{-3}(x_1 - x_2 + 2x_3 - 2x_{-3})^2 \quad (7.53)$$

Substitution mit:

$$x = y \cdot [B]_0 \quad \kappa = k \cdot [B]_0 \quad K_i = \frac{\kappa_i}{\kappa_2} \quad \tau = \kappa_2 \cdot t \quad \beta = \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad (7.54)$$

führt zu:

$$\frac{dy_1}{d\tau} = K_1(\beta - y_1 - y_3 + y_{-3})(1 - y_1 - y_2) \quad (7.55)$$

$$\frac{dy_2}{d\tau} = (1 - y_1 - y_2)(y_1 - y_2 + 2y_3 - 2y_{-3}) \quad (7.56)$$

$$\frac{dy_3}{d\tau} = K_3(y_2 - y_3 + y_{-3})(\beta - y_1 - y_3 + y_{-3}) \quad (7.57)$$

$$\frac{dy_{-3}}{d\tau} = K_{-3}(y_1 - y_2 + 2y_3 - 2y_{-3})^2 \quad (7.58)$$

Zur Bestimmung des Einflusses der einzelnen Teilreaktionen unter konkreten Reaktionsbedingungen werden für beide Teilreaktionen separat spezifische Verhältnisse gebildet.

**Separierung der ersten Teilreaktion**

Durch Division von Gleichung (7.56) durch Gleichung (7.55) resultiert folgendes Verhältnis:

$$\frac{dy_2}{dy_1} = \frac{(y_1 - y_2 + 2y_3 - 2y_{-3})}{K_1(\beta - y_1 - y_3 + y_{-3})} \quad (7.59)$$

Resubstitution von  $K$ ,  $\beta$  und  $y$  führt zu:

$$\frac{dy_2}{dy_1} = \frac{k_2[C]}{k_1[A]} \quad (7.60)$$

Die beiden Gleichungen (7.59) und (7.60) zeigen, dass die erste Teilreaktion durch große  $\beta$ -Werte, also  $[A]_0 \gg [B]_0$  isoliert betrachtet werden kann.

Analoge Verhältnisse werden durch Division von Gleichung (7.57) und (7.58) durch Gleichung (7.55) erhalten.

$$\frac{dy_3}{dy_1} = \frac{K_3(y_2 - y_3 + y_{-3})}{K_1(1 - y_1 - y_2)} = \frac{k_3[E]}{k_1[B]} \quad (7.61)$$

$$\frac{dy_{-3}}{dy_1} = \frac{K_{-3}(y_1 - y_2 + 2y_3 - 2y_{-3})^2}{K_1(\beta - y_1 - y_3 + y_{-3})(1 - y_1 - y_2)} = \frac{k_{-3}[C]^2}{k_1[A][B]} \quad (7.62)$$

**Separierung der zweiten Teilreaktion**

Für die Isolierung der zweiten Teilreaktion werden entsprechende Verhältnisse ausgehend von Gleichung (7.56) gebildet.

$$\frac{dy_1}{dy_2} = \frac{K_1(\beta - y_1 - y_3 + y_{-3})}{(y_1 - y_2 + 2y_3 - 2y_{-3})} = \frac{k_1[A]}{k_2[C]} \quad (7.63)$$

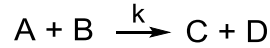
$$\frac{dy_3}{dy_2} = \frac{K_3(\beta - y_1 - y_3 + y_{-3})(y_2 - y_3 + y_{-3})}{(1 - y_1 - y_2)(y_1 - y_2 + 2y_3 - 2y_{-3})} = \frac{k_3[A][E]}{k_2[B][C]} \quad (7.64)$$

$$\frac{dy_{-3}}{dy_2} = \frac{K_{-3}(y_1 - y_2 + 2y_3 - 2y_{-3})}{(1 - y_1 - y_2)} = \frac{k_{-3}[C]}{k_2[B]} \quad (7.65)$$

Diese Verhältnisse zeigen, dass kleine Werte für  $\beta$ , also  $[B]_0 \gg [A]_0$  zu einer Separierung der zweiten Teilreaktion führen.

### 7.5.1.4 Analytische Lösung einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung<sup>[lviii]</sup>

Es wird die ausführliche mathematische Herleitung von Gleichung (4.9) zur analytischen Lösung irreversibler Reaktionen 2. Ordnung gezeigt, Schema A 6. Die Gleichung selber wurde der Literatur entnommen.<sup>[45]</sup>



Schema A 6: Reaktionssequenz für eine irreversible Reaktion 2. Ordnung.

Tabelle A 15: Rechteckschema<sup>[108]</sup> mit Reaktionslaufzahlen und stöchiometrischen Koeffizienten für die in Schema A 6 dargestellte Reaktionssequenz.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	$\dot{x}_j$
$x_1$	-1	-1	+1	+1	$k[A][B]$

Die Gleichungen (7.66) bis (7.69) zeigen die Differentialgleichungen für die in Schema A 6 dargestellte Reaktionssequenz.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (7.66)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k[A][B] \quad (7.67)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \quad (7.68)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k[A][B] \quad (7.69)$$

Die Konzentrationen der einzelnen Spezies während der Reaktion sind:

$$\Delta[A] = [A] - [A]_0 = -x_1 = -X \Rightarrow [A] = [A]_0 - X \quad (7.70)$$

$$\Delta[B] = [B] - [B]_0 = -x_1 = -X \Rightarrow [B] = [B]_0 - X \quad (7.71)$$

$$\Delta[C] = [C] - [C]_0 = [C] = x_1 = X \Rightarrow [C] = X \quad (7.72)$$

$$\Delta[D] = [D] - [D]_0 = [D] = x_1 = X \Rightarrow [D] = X \quad (7.73)$$

Wenn anstelle der Konzentrationen die Reaktionslaufzahl  $X$  eingesetzt wird, ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dX}{dt} = k([A]_0 - X)([B]_0 - X) \quad (7.74)$$

Es wird das *Lambert-Beersche* Gesetz eingeführt:

$$E_{\lambda,t} = l \cdot (\varepsilon_{\lambda,A}[A] + \varepsilon_{\lambda,B}[B] + \varepsilon_{\lambda,C}[C] + \varepsilon_{\lambda,D}[D]) \quad (7.75)$$

Für die Extinktion zu Reaktionsbeginn bei  $t = 0$  gilt:

$$E_{\lambda,0} = l \cdot (\varepsilon_{\lambda,A}[A]_0 + \varepsilon_{\lambda,B}[B]_0) \quad (7.76)$$

Subtraktion der Gleichung (7.76) von der Gleichung (7.75):

$$E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} = \Delta E_{\lambda} = l[\varepsilon_{\lambda,A}([A] - [A]_0) + \varepsilon_{\lambda,B}([B] - [B]_0) + \varepsilon_{\lambda,C}([C]) + \varepsilon_{\lambda,D}([D])] \quad (7.77)$$

$[A] - [A]_0$ ;  $[B] - [B]_0$ ,  $[C]$  und  $[D]$  werden durch die Reaktionslaufzahl  $X$  substituiert:

$$E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} = \Delta E_{\lambda} = l[\varepsilon_{\lambda,A}(-X) + \varepsilon_{\lambda,B}(-X) + \varepsilon_{\lambda,C}(X) + \varepsilon_{\lambda,D}(X)] \quad (7.78)$$

$$E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} = \Delta E_{\lambda} = l(-\varepsilon_{\lambda,A} - \varepsilon_{\lambda,B} + \varepsilon_{\lambda,C} + \varepsilon_{\lambda,D})X = Q_{\lambda} \cdot X \quad (7.79)$$

Insertion von Gleichung (7.79) in Gleichung (7.74) führt zu:

$$\frac{dE_{\lambda}}{dt} = Q_{\lambda} \frac{dX}{dt} = Q_{\lambda} k([A]_0 - X)([B]_0 - X) \quad (7.80)$$

Mit:

$$X = \frac{\Delta E_{\lambda}}{Q_{\lambda}} = \frac{E_{\lambda} - E_{\lambda,0}}{Q_{\lambda}} \quad (7.81)$$

resultiert:

$$\frac{dE_{\lambda}}{dt} = Q_{\lambda} k \left[ [A]_0 - \left( \frac{E_{\lambda} - E_{\lambda,0}}{Q_{\lambda}} \right) \right] \left[ [B]_0 - \left( \frac{E_{\lambda} - E_{\lambda,0}}{Q_{\lambda}} \right) \right] \quad (7.82)$$

Einführen von:

$$E_{\lambda,\infty} = [A]_0 \cdot Q_{\lambda} + E_{\lambda,0} \quad (7.83)$$

$$\tilde{E}_{\lambda,\infty} = [B]_0 \cdot Q_{\lambda} + E_{\lambda,0} \quad (7.84)$$

führt zu:

$$\frac{dE_{\lambda}}{dt} = \frac{k}{Q_{\lambda}} (E_{\lambda,\infty} - E_{\lambda})(\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_{\lambda}) \quad (7.85)$$

Vor der Integration erfolgen in Gleichung (7.85) die Trennung der Variablen und die Partialbruchzerlegung.

$$\int_{E_{\lambda,0}}^{E_{\lambda}} \frac{dE_{\lambda}}{(E_{\lambda,\infty} - E_{\lambda})(\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_{\lambda})} = \frac{k}{Q_{\lambda}} \int_0^t dt \quad (7.86)$$

$$\frac{1}{(E_{\lambda,\infty} - E_{\lambda})(\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_{\lambda})} = \frac{A}{E_{\lambda,\infty} - E_{\lambda}} + \frac{B}{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_{\lambda}} \quad (7.87)$$

$$1 = A \cdot (\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_\lambda) + B \cdot (E_{\lambda,\infty} - E_\lambda) \quad (7.88)$$

A und B werden durch Einsetzen bestimmt.

$$A = \frac{1}{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_{\lambda,\infty}} \quad \text{und} \quad B = \frac{1}{E_{\lambda,\infty} - \tilde{E}_{\lambda,\infty}} \quad (7.89)$$

Mit dieser Zerlegung kann Gleichung (7.86) jetzt auch als Summe von Partialbrüchen dargestellt und integriert werden.

$$A \cdot \int_{E_{\lambda,0}}^{E_\lambda} \frac{1}{E_{\lambda,\infty} - E_\lambda} dE_\lambda + B \cdot \int_{E_{\lambda,0}}^{E_\lambda} \frac{1}{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_\lambda} dE_\lambda = \frac{k}{Q_\lambda} \int_0^t dt \quad (7.90)$$

Rücksubstitution, Integration und Umstellen führen zu:

$$\frac{1}{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_{\lambda,\infty}} \cdot \int_{E_{\lambda,0}}^{E_\lambda} \frac{1}{E_{\lambda,\infty} - E_\lambda} dE_\lambda + \frac{1}{E_{\lambda,\infty} - \tilde{E}_{\lambda,\infty}} \cdot \int_{E_{\lambda,0}}^{E_\lambda} \frac{1}{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_\lambda} dE_\lambda = \frac{k}{Q_\lambda} \int_0^t dt \quad (7.91)$$

$$-\frac{1}{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_{\lambda,\infty}} \cdot \left| \ln(E_{\lambda,\infty} - E_\lambda) \right|_{E_{\lambda,0}}^{E_\lambda} - \frac{1}{E_{\lambda,\infty} - \tilde{E}_{\lambda,\infty}} \cdot \left| \ln(\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_\lambda) \right|_{E_{\lambda,0}}^{E_\lambda} = \frac{k}{Q_\lambda} \cdot t \quad (7.92)$$

$$\ln \left( \frac{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_\lambda}{E_{\lambda,\infty} - E_\lambda} \right) = \ln \left( \frac{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_{\lambda,0}}{E_{\lambda,\infty} - E_{\lambda,0}} \right) + (\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_{\lambda,\infty}) \frac{k}{Q_\lambda} \cdot t \quad (7.93)$$

Durch Einfügen der Gleichungen (7.83) und (7.84) ergibt sich:

$$\ln \left( \frac{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_\lambda}{E_{\lambda,\infty} - E_\lambda} \right) = \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} + ([B]_0 - [A]_0) k \cdot t \quad (7.94)$$

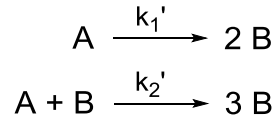
Umstellen nach  $E_\lambda$ :

$$\frac{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_\lambda}{E_{\lambda,\infty} - E_\lambda} = \frac{[B]_0}{[A]_0} \cdot e^{([B]_0 - [A]_0) k \cdot t} \quad (7.95)$$

$$E_\lambda = \frac{\tilde{E}_{\lambda,\infty} - E_{\lambda,\infty} \cdot \frac{[B]_0}{[A]_0} \cdot e^{([B]_0 - [A]_0) k t}}{1 - \frac{[B]_0}{[A]_0} \cdot e^{([B]_0 - [A]_0) k t}} \quad (7.96)$$

### 7.5.1.5 Analytische Lösung der parallel ablaufenden stöchiometrischen Reaktion A zu 2B und der autokatalysierten Reaktion A und B zu 3B<sup>[lviii]</sup>

Es wird die ausführliche mathematische Herleitung, sowohl für die Auswertung von Konzentrations-Zeit-Daten als auch Extinktions-Zeit-Daten, für das in Schema A 7 dargestellte Reaktionsmodell gezeigt.



Schema A 7: Reaktionsschema der parallel ablaufenden stöchiometrischen und autokatalysierten Reaktion.

Die Reaktionslaufzahlen  $x_1$  und  $x_2$  werden genutzt, um die beiden Teilreaktion zu beschreiben. Da Hin- und Rückreaktion linear voneinander abhängen, lassen sich beide Teilreaktionen durch die Reaktionsvariable  $X$  zusammenfassen, siehe Tabelle A 16.

Tabelle A 16: Rechteckschema<sup>[108]</sup> mit Reaktionslaufzahlen und stöchiometrischen Koeffizienten für die in Schema A 7 dargestellte Reaktionssequenz.

	<i>A</i>	<i>B</i>	$\dot{x}_j$
$x_1$	-1	+2	$k'_1[A]$
$x_2$	-1	-1 +3	$k'_2[A][B]$
$X$	-1	+2	$k'_1[A] + k'_2[A][B]$

Mit  $\dot{X} = \dot{x}_1 + \dot{x}_2$  werden folgende Differentialgleichungen aufgestellt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'_1[A] - k'_2[A][B] = -\dot{x}_1 - \dot{x}_2 = -\dot{X} \quad (7.97)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = 2k'_1[A] + 2k'_2[A][B] = 2\dot{x}_1 + 2\dot{x}_2 = 2\dot{X} \quad (7.98)$$

Die Konzentrationen der einzelnen Spezies während der Reaktion sind:

$$\Delta[A] = [A] - [A]_0 = -x_1 - x_2 = -X \quad \Rightarrow [A] = [A]_0 - X \quad (7.99)$$

$$\Delta[B] = [B] - [B]_0 = [B] = 2x_1 - x_2 + 3x_2 \quad \Rightarrow [B] = 2X \quad (7.100)$$

Durch Einsetzen der Konzentrationen resultiert folgendes Differentialgleichungssystem:

<sup>[lviii]</sup> Die ausführliche mathematische Herleitung wurde bereits in den Supporting Information der Referenz [83] veröffentlicht.



$$\frac{dX}{dt} = k'_1[A] + k'_2[A][B] = k'_1([A]_0 - X) + k'_2([A]_0 - X)(2X) \quad (7.101)$$

Die Variablen in Gleichung (7.101) werden substituiert durch:

$$\gamma = \frac{X}{[A]_0} \quad \kappa_1 = k'_1[A]_0 \quad \kappa_2 = k'_2[A]_0 \quad K = \frac{k'_1}{k'_2} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \quad (7.102)$$

und führen letztendlich zu Gleichung (7.103), die ausschließlich aus dimensionslosen Variablen besteht.

$$\frac{d\gamma}{dt} = -2\kappa_2 \left[ \gamma^2 + \left( \frac{\kappa_1}{2\kappa_2 \cdot [A]_0} - 1 \right) \gamma - \frac{\kappa_1}{2\kappa_2 \cdot [A]_0} \right] \quad (7.103)$$

Dieses Polynom kann auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{d\gamma}{dt} = -2\kappa_2 [(\gamma - \gamma_\infty)(\gamma - \gamma_u)] \quad (7.104)$$

Dabei repräsentiert  $\gamma_\infty$  den Wert von  $\gamma$  im eingestellten Gleichgewicht und  $\gamma_u$  eine physikalisch nutzlose Lösung des Polynomes. Das Polynom selber kann durch die bekannte quadratische Gleichung gelöst werden.

$$0 = \gamma^2 + \left( \frac{\kappa_1}{2\kappa_2 \cdot [A]_0} - 1 \right) \gamma - \frac{\kappa_1}{2\kappa_2 \cdot [A]_0} \quad (7.105)$$

$$\gamma_u = 1 \quad \gamma_\infty = -\frac{\kappa_1}{2\kappa_2 \cdot [A]_0} \quad (7.106)$$

Für die Integration werden die Variablen noch durch Partialbruchzerlegung separiert:

$$\int_0^\gamma \frac{d\gamma}{(\gamma - \gamma_\infty)(\gamma - \gamma_u)} = -2\kappa_2 \int_0^t dt \quad (7.107)$$

$$\frac{1}{(\gamma - \gamma_\infty)(\gamma - \gamma_u)} = \frac{A}{(\gamma - \gamma_\infty)} + \frac{B}{(\gamma - \gamma_u)} \quad (7.108)$$

$$1 = A \cdot (\gamma - \gamma_u) + B \cdot (\gamma - \gamma_\infty) \quad (7.109)$$

A und B werden durch Einsetzen bestimmt.

$$A = \frac{1}{\gamma_\infty - \gamma_u} \quad \text{und} \quad B = \frac{1}{\gamma_u - \gamma_\infty} \quad (7.110)$$

Mit dieser Zerlegung kann Gleichung (7.107) jetzt auch als Summe von Partialbrüchen dargestellt und integriert werden.

$$A \cdot \int_0^\gamma \frac{1}{\gamma - \gamma_\infty} d\gamma + B \cdot \int_0^\gamma \frac{1}{\gamma - \gamma_u} d\gamma = -2\kappa_2 \int_0^t dt \quad (7.111)$$

Integration und Umformen führen zu:

$$\ln \frac{(\gamma - \gamma_\infty)\gamma_u}{(\gamma - \gamma_u)\gamma_\infty} = (\gamma_\infty - \gamma_u)(-2\kappa_2)t \quad (7.112)$$

Umstellen nach  $\gamma$ :

$$\gamma = \gamma_\infty \cdot \frac{(1 - e^{(\gamma_\infty - \gamma_u)(-2\kappa_2)t})}{1 - \frac{\gamma_\infty}{\gamma_u} \cdot e^{(\gamma_\infty - \gamma_u)(-2\kappa_2)t}} \quad (7.113)$$

Durch Rücksubstitution wird die finale Gleichung zur Auswertung von Konzentrations-Zeit-Daten erhalten:

$$X = \frac{k'_1 \cdot [A]_0 (e^{(k'_1 + 2k'_2[A]_0)t} - 1)}{2k'_2 \cdot [A]_0 + k'_1 \cdot e^{(k'_1 + 2k'_2[A]_0)t}} \quad (7.114)$$

In das *Lambert-Beersche* Gesetz eingeführt, ergibt sich:

$$E_{\lambda,t} = l \cdot (\varepsilon_{\lambda,A}[A] + \varepsilon_{\lambda,B}[B]) \quad (7.115)$$

Für die Extinktion zu Reaktionsbeginn bei  $t = 0$  gilt:

$$E_{\lambda,0} = l \cdot (\varepsilon_{\lambda,A}[A]_0) \quad (7.116)$$

Subtraktion der Gleichung (7.116) von Gleichung (7.115) führt zu:

$$E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} = \Delta E_\lambda = l[\varepsilon_{\lambda,A}([A] - [A]_0) + \varepsilon_{\lambda,B}([B])] \quad (7.117)$$

$[A] - [A]_0$  und  $[B]$  werden durch die Reaktionsvariable  $X$  substituiert:

$$E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} = l[\varepsilon_{\lambda,A}(-X) + \varepsilon_{\lambda,B}(2X)] = l(-\varepsilon_{\lambda,A} + 2\varepsilon_{\lambda,B})X = Q_\lambda \cdot X \quad (7.118)$$

Mit  $Q_\lambda = l \cdot (-\varepsilon_{\lambda,A} + 2\varepsilon_{\lambda,B})$  und  $X = \gamma \cdot [A]_0$  wird die finale Lösung erhalten, um die beiden Geschwindigkeitskonstanten aus den gemessenen Extinktions-Zeit-Daten zu bestimmen.

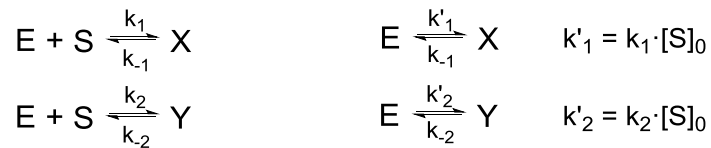
$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + Q_\lambda [A]_0 \gamma \quad (7.119)$$

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + Q_\lambda \frac{k'_1 \cdot [A]_0 (e^{(k'_1 + 2k'_2[A]_0)t} - 1)}{2k'_2 \cdot [A]_0 + k'_1 \cdot e^{(k'_1 + 2k'_2[A]_0)t}} \quad (7.120)$$

## 7.5.2 Mathematische Herleitungen zu Kapitel 5

### 7.5.2.1 Geschlossene analytische Lösung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweier vorgelagerter Gleichgewichte

Die folgenden Darstellungen zeigen die ausführliche Ableitung der geschlossenen analytischen Lösung der Reaktionssequenz in Schema A 8. Ausgangspunkt für die Ableitung ist die schematische Darstellung der Reaktionssequenz der vorgelagerten Gleichgewichte nach Schema 5.3. Durch einen Substratüberschuss werden beide Hinreaktionen des Gleichgewichtes, welche jeweils formal 2. Ordnung sind, auf jeweils eine Reaktion pseudo-1. Ordnung reduziert.



Schema A 8: Schematische Darstellung der Reaktionssequenz der vorgelagerten Gleichgewichte aus Schema 5.3 (links) und die durch Substratüberschuss (Pseudobedingungen) jeweils von der Reaktionsordnung 2 auf 1 reduzierte Reaktionssequenz (rechts).

Die einzelnen Teilreaktionen werden durch die Reaktionsvariablen  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  und  $x_4$  beschrieben, siehe Tabelle A 17.

Tabelle A 17: Rechteckschema<sup>[108]</sup> zur Einführung der Reaktionsvariablen und stöchiometrischen Koeffizienten für die in Schema A 8 dargestellte Reaktionssequenz:

	$E$	$X$	$Y$	$\dot{x}_j$
$x_1$	-1	+1	-	$k'_1[E]$
$x_2$	+1	-1	-	$k_{-1}[X]$
$x_3$	-1	-	+1	$k'_2[E]$
$x_4$	+1	-	-1	$k_{-2}[Y]$

Die Konzentrationen, der an der Reaktionssequenz beteiligten Spezies, sind:

$$[E] - [E]_0 = -x_1 + x_2 - x_3 + x_4 \quad (7.121)$$

$$[X] - [X]_0 = [X] = x_1 - x_2 \quad (7.122)$$

$$[Y] - [Y]_0 = [Y] = x_3 - x_4 \quad (7.123)$$

Es resultiert das folgende Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dx_1}{dt} = k'_1 ([E]_0 - x_1 + x_2 - x_3 + x_4) \quad (7.124)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_{-1}(x_1 - x_2) \quad (7.125)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k'_2([E]_0 - x_1 + x_2 - x_3 + x_4) \quad (7.126)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_{-2}(x_3 - x_4) \quad (7.127)$$

Die einzelnen Variablen werden substituiert durch:

$$y_1 = x_1 - x_2 \quad (7.128)$$

$$y_2 = x_3 - x_4 \quad (7.129)$$

$$[E] = [E]_0 - y_1 - y_2 \quad (7.130)$$

$$[S] = [S]_0 - y_1 - y_2 \quad (7.131)$$

$$[X] = y_1 \quad (7.132)$$

$$[Y] = y_2 \quad (7.133)$$

Dies führt letztendlich zu:

$$\frac{dy_1}{dt} = k'_1([E]_0 - y_1 - y_2) - k_{-1}y_1 \quad (7.134)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k'_2([E]_0 - y_1 - y_2) - k_{-2}y_2 \quad (7.135)$$

Für  $t \rightarrow \infty$  gilt:

$$\frac{dy_1}{dt} = 0 = k'_1([E]_0 - y_{1\infty} - y_{2\infty}) - k_{-1}y_{1\infty} \quad (7.136)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = 0 = k'_2([E]_0 - y_{1\infty} - y_{2\infty}) - k_{-2}y_{2\infty} \quad (7.137)$$

Hieraus folgt:

$$k'_1[E]_0 = k'_1(y_{1\infty} + y_{2\infty}) + k_{-1}y_{1\infty} \quad (7.138)$$

$$k'_2[E]_0 = k'_2(y_{1\infty} + y_{2\infty}) + k_{-2}y_{2\infty} \quad (7.139)$$

$$y_{1\infty} = \frac{k'_1 k_{-2} [E]_0}{k'_1 k_{-2} + k_{-1} k'_2 + k_{-1} k_{-2}} \quad (7.140)$$

$$y_{2\infty} = \frac{k_{-1}k'_2 [E]_0}{k'_1 k_{-2} + k_{-1}k'_2 + k_{-1}k_{-2}} \quad (7.141)$$

Rücksubstitution in den Ansatz mit:

$$\Delta y_1 = y_{1\infty} - y_1 \quad (7.142)$$

$$\Delta y_2 = y_{2\infty} - y_2 \quad (7.143)$$

führt zu:

$$-\frac{d\Delta y_1}{dt} = k'_1 (\Delta y_1 + \Delta y_2) + k_{-1} \Delta y_2 \quad (7.144)$$

$$\frac{d\Delta y_1}{dt} = -(k'_1 + k_{-1}) \Delta y_1 - k'_1 \Delta y_2 \quad (7.145)$$

$$-\frac{d\Delta y_2}{dt} = k'_2 (\Delta y_1 + \Delta y_2) + k_{-2} \Delta y_2 \quad (7.146)$$

$$\frac{d\Delta y_2}{dt} = -(k'_2 + k_{-2}) \Delta y_2 - k'_2 \Delta y_1 \quad (7.147)$$

Das charakteristische Polynom und die dazugehörige allgemeine Lösung sind dann:

$$\begin{aligned} 0 &= \{-(k'_1 + k_{-1}) - \lambda\} \{-(k'_2 + k_{-2}) - \lambda\} - k'_1 k'_2 \\ &= \lambda^2 + \lambda(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + (k'_1 + k_{-1})(k'_2 + k_{-2}) - k'_1 k'_2 \end{aligned} \quad (7.148)$$

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= \frac{-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2})}{2} \pm \sqrt{\frac{(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2})^2}{4} - (k'_1 + k_{-1})(k'_2 + k_{-2}) + k'_1 k'_2} \\ &= \frac{-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2})}{2} \left( 1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2}}{(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2})^2}} \right) \\ &= -p(k)(1 \pm d(k)) \end{aligned} \quad (7.149)$$

$$\Delta y_1 = A_{11} \cdot e^{-p(k)(1+d(k))t} + A_{12} \cdot e^{-p(k)(1-d(k))t} \quad (7.150)$$

$$\Delta y_2 = A_{21} \cdot e^{-p(k)(1+d(k))t} + A_{22} \cdot e^{-p(k)(1-d(k))t} \quad (7.151)$$

Entwicklung eines Gleichungssystems für  $A_{11}$ ,  $A_{12}$ ,  $A_{21}$  und  $A_{22}$ :

(da  $d(k)$  kleiner 1 sein muss, ist eine Unendlichkeitsbedingung nicht möglich; es kann also nur die folgende Annahme gemacht werden):

$$t \rightarrow 0$$

$$\Delta y_1 = y_{1\infty} \quad (7.152)$$

$$\Delta y_2 = y_{2\infty} \quad (7.153)$$

$$\frac{d\Delta y_1}{dt} = -(k'_1 + k_{-1})y_{1\infty} - k'_1 y_{2\infty} \quad (7.154)$$

$$\frac{d\Delta y_2}{dt} = -(k'_2 + k_{-2})y_{2\infty} - k'_2 y_{1\infty} \quad (7.155)$$

$$t \rightarrow 0$$

$$\Delta y_1 = A_{11} + A_{12} = y_{1\infty} \quad (7.156)$$

$$\Delta y_2 = A_{21} + A_{22} = y_{2\infty} \quad (7.157)$$

$$\frac{d\Delta y_1}{dt} = A_{11}(-p(k)(1+d(k))) + A_{12}(-p(k)(1-d(k))) = -(k'_1 + k_{-1})y_{1\infty} - k'_1 y_{2\infty} \quad (7.158)$$

$$\frac{d\Delta y_2}{dt} = A_{21}(-p(k)(1+d(k))) + A_{22}(-p(k)(1-d(k))) = -(k'_2 + k_{-2})y_{2\infty} - k'_2 y_{1\infty} \quad (7.159)$$

Im Folgenden wird beispielhaft für  $A_{11}$  gezeigt, wie nach  $A_{11}$  aufgelöst wird:

$$A_{11}(-p(k)(1+d(k))) + A_{12}(-p(k)(1-d(k))) = -(k'_1 + k_{-1})y_{1\infty} - k'_1 y_{2\infty} \quad (7.160)$$

$$A_{12} = y_{1\infty} - A_{11} \quad (7.161)$$

$$A_{11} = \frac{(-k_{-1} - (-p(k)(1-d(k))) \cdot y_{1\infty} - k'_1 (y_{1\infty} + y_{2\infty}))}{(-p(k)(1+d(k))) - (-p(k)(1-d(k)))} \quad (7.162)$$

Analoges Vorgehen für  $A_{12}$ ,  $A_{21}$  und  $A_{22}$  führt zu:

$$A_{12} = \frac{(-k_{-1} - (-p(k)(1+d(k))) \cdot y_{1\infty} - k'_1 (y_{1\infty} + y_{2\infty}))}{(-p(k)(1-d(k))) - (-p(k)(1+d(k)))} \quad (7.163)$$

$$A_{21} = \frac{(-k_{-2} - (-p(k)(1-d(k))) \cdot y_{2\infty} - k'_2 (y_{1\infty} + y_{2\infty}))}{(-p(k)(1+d(k))) - (-p(k)(1-d(k)))} \quad (7.164)$$

$$A_{22} = \frac{(-k_{-2} - (-p(k)(1+d(k))) \cdot y_{2\infty} - k'_2 (y_{1\infty} + y_{2\infty}))}{(-p(k)(1-d(k))) - (-p(k)(1+d(k)))} \quad (7.165)$$

Berechnung von  $y_1$ :

$$\Delta y_1 = A_{11} \cdot e^{(-p(1+d))t} + A_{12} \cdot e^{(-p(1-d))t} \quad \Delta y_1 = y_{1\infty} - y_1 \quad (7.166)$$

$$A_{11} = \frac{(-k_{-1} - (-p(k)(1-d(k))) \cdot y_{1\infty} - k'_1 (y_{1\infty} + y_{2\infty}))}{(-p(k)(1+d(k))) - (-p(k)(1-d(k)))} \quad (7.167)$$

$$A_{12} = \frac{(-k_{-1} - (-p(k)(1+d(k))) \cdot y_{1\infty} - k'_1 (y_{1\infty} + y_{2\infty}))}{(-p(k)(1-d(k))) - (-p(k)(1+d(k)))} \quad (7.168)$$

$$y_{1\infty} = \frac{k'_1 k_{-2} [E]_0}{k'_1 k_{-2} + k_{-1} k'_2 + k_{-1} k_{-2}} \quad (7.169)$$

$$y_{2\infty} = \frac{k_{-1} k'_2 [E]_0}{k'_1 k_{-2} + k_{-1} k'_2 + k_{-1} k_{-2}} \quad (7.170)$$

$$y_1 = y_{1\infty} - \Delta y_1 \quad (7.171)$$

$$y_1 = y_{1\infty} - \frac{(-k_{-1} - (-p(1-d))) \cdot y_{1\infty} - k'_1 (y_{1\infty} + y_{2\infty})}{(-p(1+d)) - (-p(1-d))} \cdot e^{(-p(1+d))t} - \frac{(-k_{-1} - (-p(1+d))) \cdot y_{1\infty} - k'_1 (y_{1\infty} + y_{2\infty})}{(-p(1-d)) - (-p(1+d))} \cdot e^{(-p(1-d))t} \quad (7.172)$$

$$-p(1+d) = \frac{-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2})}{2} - \sqrt{\frac{(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2})^2}{4} - (k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2})} \quad (7.173)$$

$$-p(1+d) = \frac{1}{2} [-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - DIS] \quad (7.174)$$

$$-p(1-d) = \frac{1}{2} [-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + DIS] \quad (7.175)$$

$$DIS = \sqrt{(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2})^2 - 4(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2})} \quad (7.176)$$

$$y_1 = y_{1\infty} - \frac{\left(-k_{-1} - \left(\frac{1}{2}[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + DIS]\right)\right) \cdot y_{1\infty} - k'_1 \cdot (y_{1\infty} + y_{2\infty})}{\left(\frac{1}{2}[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - DIS]\right) - \left(\frac{1}{2}[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + DIS]\right)} \cdot e^{\frac{1}{2}t[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - DIS]}$$
$$- \frac{\left(-k_{-1} - \left(\frac{1}{2}[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - DIS]\right)\right) \cdot y_{1\infty} - k'_1 \cdot (y_{1\infty} + y_{2\infty})}{\left(\frac{1}{2}[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + DIS]\right) - \left(\frac{1}{2}[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - DIS]\right)} \cdot e^{\frac{1}{2}t[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + DIS]}$$
(7.177)

Vereinfachen der Nenner:

$$\left(\frac{1}{2}[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - DIS]\right) - \left(\frac{1}{2}[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + DIS]\right) = -DIS$$
(7.178)

$$\left(\frac{1}{2}[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + DIS]\right) - \left(\frac{1}{2}[-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - DIS]\right) = DIS$$
(7.179)



Führt zu:

$$y_1 = \frac{k'_1 k_{-2} [E]_0}{(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2})} \cdot \frac{\left( -k_{-1} - \left( -\frac{1}{2}(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + \frac{1}{2} DIS \right) \right)}{\left( -k_{-1} - \left( -\frac{1}{2}(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - \frac{1}{2} DIS \right) \right)} \cdot \frac{k'_1 k_{-2} [E]_0}{(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2})} - k'_1 \cdot \frac{k'_1 k_{-2} [E]_0 + k'_2 k_{-1} [E]_0}{(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2})} \cdot e^{\frac{1}{2} t [-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - DIS]} - \frac{-DIS}{DIS} \cdot \frac{k'_1 k_{-2} [E]_0}{(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2})} - k'_1 \cdot \frac{k'_1 k_{-2} [E]_0 + k'_2 k_{-1} [E]_0}{(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2})} \cdot e^{\frac{1}{2} t [-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + DIS]} \quad (7.180)$$

$$y_1 = \frac{k'_1 k_{-2} [E]_0 DIS}{(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2}) DIS} \cdot \frac{\left( -k_{-1} - \left( -\frac{1}{2}(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + \frac{1}{2} DIS \right) \right)}{-DIS(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2})} \cdot (k'_1 k_{-2} [E]_0) - k'_1 \cdot (k'_1 k_{-2} [E]_0 + k'_2 k_{-1} [E]_0) \cdot e^{\frac{1}{2} t [-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - DIS]} - \frac{\left( -k_{-1} - \left( -\frac{1}{2}(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - \frac{1}{2} DIS \right) \right)}{DIS(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2})} \cdot (k'_1 k_{-2} [E]_0) - k'_1 \cdot (k'_1 k_{-2} [E]_0 + k'_2 k_{-1} [E]_0) \cdot e^{\frac{1}{2} t [-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + DIS]} \quad (7.181)$$

Durch weiteres Vereinfachen wird das Ergebnis für  $y_1$  erhalten:

$$y_1 = \frac{k'_1 k_{-2} [E]_0}{(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2}) DIS} \left[ DIS + \left( -k_{-1} + \frac{1}{2}(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - \frac{1}{2} DIS - k'_1 - \frac{k_{-1} k'_2}{k_{-2}} \right) \cdot e^{\frac{1}{2} t [-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - DIS]} - \left( -k_{-1} + \frac{1}{2}(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + \frac{1}{2} DIS - k'_1 - \frac{k_{-1} k'_2}{k_{-2}} \right) \cdot e^{\frac{1}{2} t [-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + DIS]} \right] \quad (7.182)$$

Berechnung von  $y_2$  in analoger Weise führt zu:

$$y_2 = \frac{k'_2 k_{-1} [E]_0}{(k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2}) DIS} \left[ \begin{aligned} & DIS + \left( -k_{-2} + \frac{1}{2}(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - \frac{1}{2} DIS - k'_2 - \frac{k_{-2} k'_1}{k_{-1}} \right) \cdot e^{\frac{1}{2} t [-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) - DIS]} \\ & - \left( -k_{-2} + \frac{1}{2}(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + \frac{1}{2} DIS - k'_2 - \frac{k_{-2} k'_1}{k_{-1}} \right) \cdot e^{\frac{1}{2} t [-(k'_1 + k_{-1} + k'_2 + k_{-2}) + DIS]} \end{aligned} \right] \quad (7.183)$$

---

Durch Einsetzen in das *Lambert-Beersche* Gesetz erfolgt der Übergang zu Extinktionen.

Das *Lambert-Beersches* Gesetz bei  $t$  insgesamt lautet:

$$E_{\lambda,t} = l \cdot (\varepsilon_{\lambda,E} [E] + \varepsilon_{\lambda,S} [S] + \varepsilon_{\lambda,X} [X] + \varepsilon_{\lambda,Y} [Y]) \quad (7.184)$$

Und bei  $t = 0$  lässt es sich vereinfachen zu:

$$E_{\lambda,t} = l \cdot (\varepsilon_{\lambda,E} [E]_0 + \varepsilon_{\lambda,S} [S]_0) \quad (7.185)$$

Unter Berücksichtigung, dass  $S$  im vorliegenden Beispiel nicht absorbiert, gilt:

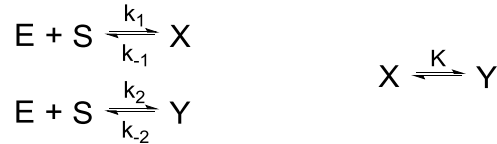
$$\Delta E_{\lambda} = E_{\lambda,t} - E_{\lambda,0} = l [\varepsilon_{\lambda,E} ([E] - [E]_0) + \varepsilon_{\lambda,X} ([X]) + \varepsilon_{\lambda,Y} ([Y])] \quad (7.186)$$

Mit den Gleichungen (7.130), (7.132) und (7.133) ergibt sich die finale Lösung:

$$\underline{E_{\lambda,t} = E_{\lambda,0} + (\varepsilon_{\lambda,X} - \varepsilon_{\lambda,E}) \cdot y_1 + (\varepsilon_{\lambda,Y} - \varepsilon_{\lambda,E}) \cdot y_2} \quad (7.187)$$

### 7.5.2.2 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe aus der temperaturabhängigen Spektrenregistrierung – Variante I

Es sollen die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_X$  und  $\varepsilon_Y$  aus dem temperaturabhängigen Gleichgewicht der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe nach Schema A 9 bestimmt werden. Durch einen Substratüberschuss liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite der Diastereomere. Das Schema lässt sich dann zum einfachen Gleichgewicht vereinfachen.



Schema A 9: Schematische Darstellung der Reaktionssequenz der vorgelagerten Gleichgewichte aus Schema 5.3. Durch die Zugabe eines Substratüberschusses liegen im Gleichgewicht nur die Diastereomere vor.

Die Massenbilanz im Gleichgewicht bei Vorhandensein eines Substratüberschusses lautet:

$$[Rh]_0 = [X] + [Y] \quad (7.188)$$

Eingesetzt in das *Lambert-Beersche* Gesetz:

$$E_\lambda = l \cdot (\varepsilon_X \cdot [X] + \varepsilon_Y \cdot [Y]) \quad (7.189)$$

Ergibt sich:

$$\underline{\frac{E_\lambda}{l} = (\varepsilon_X - \varepsilon_Y) \cdot [X] + \varepsilon_Y \cdot [Rh]_0} \quad (7.190)$$

Jetzt wird noch der Ausdruck für  $[X]$  im Gleichgewicht benötigt. Im Gleichgewicht gilt, unter Einbeziehung der Massenbilanz aus Gleichung (7.188):

$$\frac{d[X]}{dt} = 0 = k_1 \cdot \left[ [Rh]_0 - [X] \left( 1 + \frac{1}{k_1/k_{-1}} \right) - [Y] \right] \quad (7.191)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = 0 = k_2 \cdot \left[ [Rh]_0 - [Y] \left( 1 + \frac{1}{k_2/k_{-2}} \right) - [X] \right] \quad (7.192)$$

Analytisch gelöst ergibt sich für  $[X]$  und  $[Y]$ :

$$[X] = \frac{[Rh]_0 \left( \left[ 1 + \frac{1}{k_2/k_{-2}} \right] - 1 \right)}{\left( \left[ 1 + \frac{1}{k_1/k_{-1}} \right] \left[ 1 + \frac{1}{k_2/k_{-2}} \right] - 1 \right)} = \frac{[Rh]_0}{(1 + K_{Dia}) \left( 1 + \frac{1}{K_{tot}} \right)} \quad (7.193)$$

$$[Y] = \frac{[Rh]_0 \left( \left[ 1 + \frac{1}{k_1 / k_{-1}} \right] - 1 \right)}{\left( \left[ 1 + \frac{1}{k_1 / k_{-1}} \right] \left[ 1 + \frac{1}{k_2 / k_{-2}} \right] - 1 \right)} = \frac{[Rh]_0 \cdot K_{Dia}}{(1 + K_{Dia}) \left( 1 + \frac{1}{K_{tot}} \right)} \quad (7.194)$$

$$\text{mit } K_{dia} = \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot \frac{k_{-1}}{k_1} \text{ und } K_{tot} = \frac{k_1}{k_{-1}} + \frac{k_2}{k_{-2}}$$

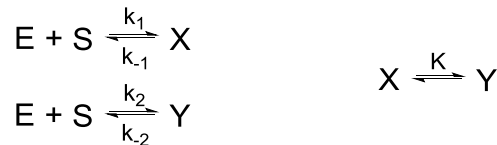
Für große  $K_{tot}$  lassen sich die Gleichungen (7.193) und (7.194) reduzieren zu:

$$[X] = \frac{[Rh]_0}{(1 + K_{Dia})} \quad (7.195)$$

$$[Y] = \frac{[Rh]_0 \cdot K_{Dia}}{(1 + K_{Dia})} \quad (7.196)$$

### 7.5.2.3 Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe aus der temperaturabhängigen Spektrenregistrierung – Variante II

Zunächst wird mit demselben Ansatz wie in Kapitel 7.5.2.2 mit der Herleitung begonnen: Es sollen die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_X$  und  $\varepsilon_Y$  aus dem temperaturabhängigen Gleichgewicht der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe nach Schema A 10 bestimmt werden. Durch einen Substratüberschuss liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite der Diastereomere. Das Schema lässt sich dann zum einfachen Gleichgewicht vereinfachen.



Schema A 10: Schematische Darstellung der Reaktionssequenz der vorgelagerten Gleichgewichte aus Schema 5.3. Durch die Zugabe eines Substratüberschusses liegen im Gleichgewicht nur die Diastereomere vor.

Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Stabilitätskonstante ist gegeben durch:

$$\ln K = \frac{\Delta_R G}{RT} \quad \text{mit} \quad \Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad (7.197)$$

Es kann auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$K = e^{\frac{\Delta_R G}{RT}} = e^{\frac{\Delta_R H}{RT} - \frac{\Delta_R S}{R}} = e^{\beta - \frac{\alpha}{T}} = e^x \quad (7.198)$$

Die Stabilitätskonstante  $K$  kann auch über die Konzentrationen der Diastereomere ausgedrückt werden:

$$K = \frac{[Y]}{[X]} \quad \text{mit} \quad [X] + [Y] = [Rh]_0 \quad (7.199)$$

Daraus folgt:

$$K = \frac{[Rh]_0}{[X]} - 1 \quad (7.200)$$

Gleichsetzen führt zu:

$$\frac{[Rh]_0}{[X]} - 1 = e^x \quad (7.201)$$

Nach  $[X]$  umgestellt:

$$[X] = \frac{[Rh]_0}{e^x + 1} \quad (7.202)$$

Einsetzen von Gleichung (7.202) in das *Lambert-Beersche* Gesetz (Gleichung (7.189)):

$$\frac{E_\lambda}{l} = \varepsilon_X \cdot [X] + \varepsilon_Y \cdot ([Rh]_0 - [X]) \quad (7.203)$$

$$\frac{E_\lambda}{l} = \frac{\varepsilon_X \cdot [Rh]_0}{e^x + 1} + \varepsilon_Y \cdot \left( [Rh]_0 - \frac{[Rh]_0}{e^x + 1} \right) \quad (7.204)$$

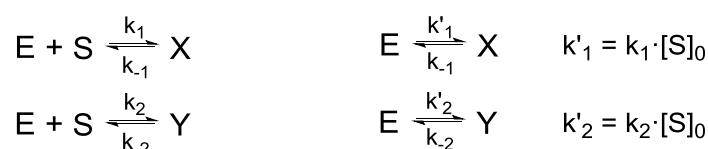
Führt zur finalen Lösung:

$$\frac{E_\lambda}{l} = \frac{[Rh]_0 (\varepsilon_X + \varepsilon_Y \cdot e^x)}{e^x + 1} \quad (7.205)$$

$$\text{mit: } x = \beta - \frac{\alpha}{T}, \quad \alpha = -\frac{\Delta_R H}{R} \quad \text{und} \quad \beta = -\frac{\Delta_R S}{R}$$

### 7.5.2.4 Bestimmung der Summe der Bildungsgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{hin}}$ der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe

Dieser Lösungsansatz beruht auf der geschlossenen Lösung der Reaktionssequenz mit Hilfe der Laplace-Transformation. Ausgangspunkt für die Ableitung ist wiederum die schematische Darstellung der Reaktionssequenz der vorgelagerten Gleichgewichte nach Schema 5.3. Durch einen Substratüberschuss werden beide Hinreaktionen des Gleichgewichtes, welche formal 2. Ordnung sind, auf jeweils eine Reaktion pseudo-1. Ordnung reduziert.



Schema A 11: Schematische Darstellung der Reaktionssequenz der vorgelagerten Gleichgewichte aus Schema 5.2 (links) und die durch Substratüberschuss (Pseudobedingungen) jeweils von der Reaktionsordnung 2 auf 1 reduzierte Reaktionssequenz (rechts).

Die einzelnen Teilreaktionen werden durch die Reaktionsvariablen  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  und  $x_4$  beschrieben, siehe Tabelle A 18.

Tabelle A 18: Rechteckschema<sup>[108]</sup> zur Einführung der Reaktionsvariablen und stöchiometrischen Koeffizienten für die in Schema A 11 dargestellte Reaktionssequenz:

	$E$	$X$	$Y$	$\dot{x}_j$
$x_1$	-1	+1	-	$k'_1[E]$
$x_2$	+1	-1	-	$k_{-1}[X]$
$x_3$	-1	-	+1	$k'_2[E]$
$x_4$	+1	-	-1	$k_{-2}[Y]$

Die Konzentrationen, der an der Reaktionssequenz beteiligten Spezies, sind:

$$[E] - [E]_0 = -x_1 + x_2 - x_3 + x_4 \quad (7.206)$$

$$[X] - [X]_0 = [X] = x_1 - x_2 \quad (7.207)$$

$$[Y] - [Y]_0 = [Y] = x_3 - x_4 \quad (7.208)$$

Es resultiert das folgende Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dx_1}{dt} = k'_1 ([E]_0 - x_1 + x_2 - x_3 + x_4) \quad (7.209)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_{-1} (x_1 - x_2) \quad (7.210)$$



$$\frac{dx_3}{dt} = k'_2 ([E]_0 - x_1 + x_2 - x_3 + x_4) \quad (7.211)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_{-2} (x_3 - x_4) \quad (7.212)$$

Die einzelnen Variablen werden substituiert durch:

$$y_1 = x_1 - x_2 \quad (7.213)$$

$$y_2 = x_3 - x_4 \quad (7.214)$$

$$[E] = [E]_0 - y_1 - y_2 \quad (7.215)$$

$$[S] = [S]_0 - y_1 - y_2 \quad (7.216)$$

$$[X] = y_1 \quad (7.217)$$

$$[Y] = y_2 \quad (7.218)$$

Dies führt letztendlich zu:

$$\frac{dy_1}{dt} = k'_1 ([E]_0 - y_1 - y_2) - k_{-1} y_1 \quad (7.219)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k'_2 ([E]_0 - y_1 - y_2) - k_{-2} y_2 \quad (7.220)$$

Das gewöhnliche Differentialgleichungssystem wird mit der Laplace-Transformation:

$$L(f(t)) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} = \bar{f} \quad (7.221)$$

$$L\left(\frac{df(t)}{dt}\right) = p\bar{f} - f(0) \quad (7.222)$$

in ein algebraisches Gleichungssystem im Laplace-Raum überführt. (Für  $t = 0$  sind  $y_1 = 0$  und  $y_2 = 0$ .)

$$p\bar{y}_1 = k'_1 \left( \frac{[E]_0}{p} - \bar{y}_1 - \bar{y}_2 \right) - k_{-1} \bar{y}_1 \quad (7.223)$$

$$p\bar{y}_2 = k'_2 \left( \frac{[E]_0}{p} - \bar{y}_1 - \bar{y}_2 \right) - k_{-2} \bar{y}_2 \quad (7.224)$$

Durch Umformen werden folgende Lösungen erhalten:

$$\bar{y}_1 = \frac{[E]_0}{p} k'_1 \frac{p + k_{-2}}{(p + \alpha_1)(p + \alpha_2)} \quad (7.225)$$

$$\bar{y}_2 = \frac{[E]_0}{p} k'_2 \frac{p + k_{-1}}{(p + \alpha_1)(p + \alpha_2)} \quad (7.226)$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 = (k'_1 + k_{-1}) + (k'_2 + k_{-2}) \quad (7.227)$$

$$\alpha_1 \cdot \alpha_2 = (k'_1 + k_{-1})(k'_2 + k_{-2}) - k'_1 k'_2 \quad (7.228)$$

Es wird nun nach  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  aufgelöst:

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left( (k'_1 + k_{-1}) + (k'_2 + k_{-2}) + \sqrt{(k'_1 + k'_2)^2 + 2(k'_1 - k'_2)(k_{-1} - k_{-2}) + (k_{-1} - k_{-2})^2} \right) \quad (7.229)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \left( (k'_1 + k_{-1}) + (k'_2 + k_{-2}) - \sqrt{(k'_1 + k'_2)^2 + 2(k'_1 - k'_2)(k_{-1} - k_{-2}) + (k_{-1} - k_{-2})^2} \right) \quad (7.230)$$

Durch Reihenentwicklung der Diskriminante nach  $(k_{-1} - k_{-2})$  an der Stelle 0 wird folgender Zusammenhang erhalten:

$$\sqrt{(k'_1 + k'_2)^2 + 2(k'_1 - k'_2)(k_{-1} - k_{-2}) + (k_{-1} - k_{-2})^2} \approx k'_1 + k'_2 + \frac{(k'_1 - k'_2)(k_{-1} - k_{-2})}{k'_1 + k'_2} \quad (7.231)$$

Eingesetzt in die Gleichungen (7.229) und (7.230) ergibt sich für  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ :

$$\alpha_1 \approx k'_1 + k'_2 \quad (7.232)$$

$$\alpha_2 = \frac{k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2}}{k'_1 + k'_2} \quad (7.233)$$

Dabei entspricht der Exponent  $\alpha_1$  dem  $k_{\text{obs}}$  in Gleichung (7.234). Wird noch durch die im Überschuss eingesetzte Substratkonzentration  $[S]_0$  geteilt, wird  $k_{\text{hin}}$  als Summe von  $k_1$  und  $k_2$  erhalten.

$$E_{\lambda,t} = E_{\lambda,\infty} + (E_{\lambda,0} - E_{\lambda,\infty}) \cdot e^{-k_{\text{obs}} t} \quad \text{mit } k_{\text{hin}} = \frac{k_{\text{obs}}}{[S]_0} = k_1 + k_2 \quad (7.234)$$

Die Herleitung der Gleichung (7.234) links für eine Reaktion pseudo-1.Ordnung ist ausführlich in der Literatur beschrieben, beispielsweise in Referenz [45].

### 7.5.2.5 Gleichgewichtseinstellung der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe untereinander

Es wird der analoge Lösungsansatz mit Hilfe der Laplace-Transformation aus Kapitel 7.5.2.4 bis zur Bestimmung von  $\alpha_2$  (Gleichung (7.233)) verfolgt. An dieser Stelle wird lediglich dargestellt, dass  $\alpha_2$  und  $k_{obs2}$  aus Gleichung (7.235) ineinander überführbar sind.

$$k_{obs2} = k_{-2} + \frac{k_{-1} - k_{-2}}{\frac{k_{hin}}{k_2}} \quad (7.235)$$

$$\alpha_2 = \frac{k'_2 k_{-1} + k'_1 k_{-2}}{k'_1 + k'_2} \quad (7.236)$$

$$\text{mit } k'_i = k_i \cdot [S]_0 \quad (7.237)$$

Gleichung (7.237) wird in Gleichung (7.236) eingesetzt:

$$\alpha_2 = \frac{k_2 \cdot [S]_0 \cdot k_{-1} + k_1 \cdot [S]_0 \cdot k_{-2}}{k_1 \cdot [S]_0 + k_2 \cdot [S]_0} \quad (7.238)$$

Die Konzentration  $[S]_0$  wird ausgeklammert und gekürzt. Es wird im Zähler  $(k_2 k_{-1} + k_1 k_{-2})$  addiert.

$$\alpha_2 = \frac{(k_2 \cdot k_{-1} + k_1 \cdot k_{-2}) + k_2 \cdot k_{-2} - k_2 \cdot k_{-2}}{k_1 + k_2} = \frac{k_{-2}(k_1 + k_2)}{k_1 + k_2} + \frac{k_2(k_{-1} - k_{-2})}{(k_1 + k_2) \cdot k_2} \quad (7.239)$$

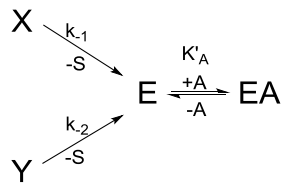
$$\alpha_2 = k_{-2} + \frac{k_{-1} - k_{-2}}{(k_1 + k_2)} = k_{obs2} \quad (7.240)$$


---

Es konnte also gezeigt werden, dass  $\alpha_2$  dem  $k_{obs2}$  entspricht.

### 7.5.2.6 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation $k_{-1}$ und $k_{-2}$ der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation  $k_{-1}$  und  $k_{-2}$  wird eine equilibrierte Lösung der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe mit einem Überschuss eines starken Komplexbildners umgesetzt. Die beiden Diastereomere reagieren dabei in einer Folgereaktion mit dem Solvenskomplex als Zwischenprodukt zu dem neuen stabilen Komplex. Wenn die Komplexbildung des neuen stabilen Komplexes schnell genug erfolgt und genügend große Überschüsse an Komplexbildner eingesetzt werden, stellt die Bildung des Solvenskomplexes aus den diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Die in Schema 5.4 gezeigte Reaktionssequenz kann dann folgendermaßen reduziert werden, Schema A 12.



Schema A 12: Vereinfachte schematische Darstellung der Komplexbildung ausgehend von einer equilibrierten Lösung der beiden diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexe durch Umsetzung mit einem starken Komplexbildner im Überschuss.

Für X und Y werden folgende Differentialgleichungen aufgestellt:

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_{-1}[X] \quad (7.241)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_{-2}[Y] \quad (7.242)$$

Das Gleichgewicht zwischen Solvenskomplex (E) mit Komplexbildner (A) und dem neuen stabilen Komplex (EA) mit der Stabilitätskonstante  $K_A$ :

$$K_A = \frac{[EA]}{[E][A]} \quad (7.243)$$

Vereinfacht sich durch einen Überschuss des Komplexbildners A zu:

$$K'_A = \frac{[EA]}{[E]} \quad (7.244)$$

Die Massenbilanz:

$$[X]_0 + [Y]_0 = [E] + [EA] + [X] + [Y] \quad (7.245)$$

$$([X]_0 - [X]) + ([Y]_0 - [Y]) = [E] + [EA] = [E] + K'_A[E] \quad (7.246)$$

Wird nach  $[E]$  umgestellt:

$$[E] = \frac{([X]_0 - [X]) + ([Y]_0 - [Y])}{1 + K'_A} \quad (7.247)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (7.246) und Umstellen nach  $[EA]$  ergibt sich:

$$[EA] = \frac{K'_A}{1 + K'_A} ([X]_0 - [X]) + ([Y]_0 - [Y]) \quad (7.248)$$

Es erfolgt die Substitution der Extinktionskoeffizienten:

$$\varepsilon_E = \varepsilon'_E (1 + K'_A) \quad (7.249)$$

$$\varepsilon_{EA} = \varepsilon'_{EA} \frac{(1 + K'_A)}{K'_A} \quad (7.250)$$

Die Extinktion für diese Reaktionssequenz setzt sich zusammen aus:

$$E_\lambda = E_M + \varepsilon_X \cdot [X] + \varepsilon_Y \cdot [Y] + \varepsilon_E \cdot [E] + \varepsilon_{EA} \cdot [EA] \quad (7.251)$$

Einsetzen der Gleichungen (7.247) bis (7.250) führt zu:

$$E_\lambda = E_M + [X]_0 (\varepsilon'_E + \varepsilon'_{EA}) + [Y]_0 (\varepsilon'_E + \varepsilon'_{EA}) + [X] (\varepsilon_X - \varepsilon'_E - \varepsilon'_{EA}) + [Y] (\varepsilon_Y - \varepsilon'_E - \varepsilon'_{EA}) \quad (7.252)$$

$$\text{mit } [X] = [X]_0 \cdot e^{-k_{-1} \cdot t} \text{ und } [Y] = [Y]_0 \cdot e^{-k_{-2} \cdot t}$$

Alle Konstanten werden in  $E_M$  mit einbezogen und dann als  $E_{end}$  bezeichnet und führen letztendlich zur finalen Lösung:

$$E_\lambda = E_{end} - [X]_0 \cdot (\varepsilon'_{EA} + \varepsilon'_E - \varepsilon_X) (e^{-k_{-1} \cdot t}) - [Y]_0 \cdot (\varepsilon'_{EA} + \varepsilon'_E - \varepsilon_Y) (e^{-k_{-2} \cdot t}) \quad (7.253)$$

Nach fortgeschrittener Zeit ist der Komplex (X) bereits verbraucht und es kann näherungsweise  $e^{-k_{-1} \cdot t}$  gleich null gesetzt werden, sodass sich die Lösung folgendermaßen vereinfacht und  $k_{-2}$  isoliert bestimmt werden kann:

$$E_\lambda = E_{end} - [Y]_0 \cdot (\varepsilon'_{EA} + \varepsilon'_E - \varepsilon_Y) (e^{-k_{-2} \cdot t}) \quad (7.254)$$



## 8 Literaturverzeichnis

- [1] J. J. Berzelius, *Jahresber. Chem.* **1836**, *15*, 242-243. (deutsche Übersetzung)
- [2] W. Ostwald, *Phys. Z.* **1902**, *3*, 313.
- [3] W. Ostwald, *Ann. Naturphilos.* **1910**, *9*, 1-25. (Rede zur Nobelpreisverleihung)
- [4] J. Halpern, *Science* **1982**, *217*, 401-407.
- [5] a) A. Meißner, E. Alberico, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3409-3425. b) M. Baseda Krüger, *Dissertation*, Universität Rostock, **2013**. c) D. Heller in *Catalysis From Principle to Application* (Hrsg.: M. Beller, A. Renken, R. van Santen), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2012**, Kap. 3, S. 48-66. d) A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1445-1451. e) D. Heller, A. de Vries, J. de Vries in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Bd. 3 (Hrsg.: J. de Vries, C. Elsevier), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2007**, Kap. 44, S. 1483-1516. f) W. Braun, A. Salzer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, D. Heller, *Dalton Trans.* **2003**, 1606-1613. g) H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, C. Fischer, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 89-102. h) A. Börner, D. Heller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 223-225. i) D. Heller, S. Borns, W. Baumann, R. Selke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 85-89. j) D. Heller, K. Kortus, R. Selke, *Liebigs Ann.* **1995**, 575-581.
- [6] J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8055-8057.
- [7] A. Preetz, C. Fischer, C. Kohrt, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Organometallics* **2011**, *30*, 5155-5159.
- [8] A. Meißner, H.-J. Drexler, S. Keller, C. Selle, V. Ratovelomanana-Vidal, D. Heller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4836-4842.
- [9] A. Preetz, W. Baumann, C. Fischer, H.-J. Drexler, T. Schmidt, R. Thede, D. Heller, *Organometallics* **2009**, *28*, 3673-3677.
- [10] a) C. Kohrt, W. Baumann, A. Spannenberg, H.-J. Drexler, I. Gridnev, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7256-7266. b) C. Kohrt, S. Hansen, H.-J. Drexler, U. Rosenthal, A. Schulz, D. Heller, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7377-7383. c) C. Fischer, C. Kohrt, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4162-4166.
- [11] D. Selent, D. Heller in *Catalysis From Principle to Application*, (Hrsg.: M. Beller, A. Renken, R. van Santen), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2012**, Kap. 23, S. 465-492.
- [12] a) K. Grabow, U. Bentrup, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2153-2164. b) M. Bauer, C. Gastl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5575-5584.
- [13] a) G. Laurency, L. Helm in *Mechanisms in Homogeneous Catalysis* (Hrsg.: B. Heaton), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2005**, Kap. 2, S. 81-106. b) J. Bargon, L. T. Kuhn, *In situ NMR Methods in Homogeneous Catalysis*, Springer-Verlag, Heidelberg-Berlin, **2007**.
- [14] a) C. Kubis, W. Baumann, E. Barsch, D. Selent, M. Sawall, R. Ludwig, K. Neymeyr, D. Hess, R. Franke, A. Börner, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2097-2108. b) D. Selent, W. Baumann, K.-D. Wiese, A. Börner, *Chem. Commun.* **2008**, 6203-6205. c) D. Selent, W. Baumann, A. Börner, *DE 10333143*, **2003**.
- [15] W. Baumann, D. Heller, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Rostock.
- [16] a) P. Hübler, J. Bargon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3701-3703; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3849-3852. b) P. Hübler, R. Giernoth, G. Kümmerle, J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5311-5318. c) R. Giernoth, P. Hübler, J. Bargon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2473-2475; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2649-2651.

- [17] a) S. A. Colebrooke, S. B. Duckett, J. A. B. Lohman, R. Eisenberg, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2459–2474. b) A. Harthun, R. Kadyrov, R. Selke, J. Bargon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1103–1105; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1155–1156.
- [18] a) A. Haynes in *Mechanisms in Homogeneous Catalysis* (Hrsg.: B. Heaton), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2005**, Kap. 3, S. 107–150. b) P. C. J. Kamer, A. van Rooy, G. C. Schoemaker, P. W. N. M. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2409–2424.
- [19] a) C. Kubis, M. Sawall, A. Block, K. Neymeyr, R. Ludwig, A. Börner, D. Selent, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11921–11931. b) C. Kubis, D. Selent, M. Sawall, R. Ludwig, K. Neymeyr, W. Baumann, R. Franke, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8780–8794. c) C. Kubis, R. Ludwig, M. Sawall, K. Neymeyr, A. Börner, K.-D. Wiese, D. Hess, R. Franke, D. Selent, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 287–295.
- [20] M. D. Sampson, J. D. Froehlich, J. M. Smieja, E. E. Benson, I. D. Sharp, C. P. Kubiak, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3748–3755.
- [21] a) J. Streuff, M. Feurer, G. Frey, A. Steffani, S. Kacprzak, J. Weweler, L. H. Leijendekker, D. Kratzert, D. A. Plattner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14396–14405. b) U. Gellrich, A. Meißner, A. Steffani, M. Kähny, H.-J. Drexler, D. Heller, D. A. Plattner, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1097–1104. c) C. H. Beierlein, B. Breit, R. A. Paz-Schmidt, D. A. Plattner, *Organometallics* **2010**, *29*, 2521–2532. d) R. A. Paz-Schmidt, W. Bonrath, D. A. Plattner, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 3665–3668. e) M. D. Eelman, J. M. Blacquiére, M. M. Moriarty, D. E. Fogg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 303–306; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 309–312.
- [22] A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, M. Ackermann, R. Doepp, S. Anantharaman, B. Marchetti, H. Bertagnolli, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8012–8019.
- [23] C. Fischer, R. Thede, H.-J. Drexler, A. König, W. Baumann, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11920–11928.
- [24] T. Beweries, C. Fischer, V. V. Burlakov, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4463–4469.
- [25] a) H.-J. Drexler, A. Preetz, T. Schmidt, D. Heller in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Bd. 1 (Hrsg.: J. de Vries, C. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, Kap. 10, S. 257–293. b) D. Heller, H. Neumann, UV-vis-Spektroskopie mit einer Tauchoptrode – Vorteile und Möglichkeiten, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1998**, *11*, 1168–1174.
- [26] C. Fischer, T. Beweries, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Catal. Today* **2010**, *155*, 282–288.
- [27] [www.hnp-mikrosysteme.de](http://www.hnp-mikrosysteme.de)
- [28] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3089–3091.
- [29] M. J. Burk, C. S. Kalberg, A. Pizzano, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4345–4353.
- [30] G. Zhu, Z. Chen, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6907–6910.
- [31] I. D. Gridnev, N. Higashi, K. Asakura, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7183–7194.
- [32] I. D. Gridnev, M. Yasutake, N. Higashi, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5268–5276.
- [33] M. Schwarze, J.-S. Milano-Brusco, V. Stempel, T. Hamerla, S. Wille, C. Fischer, W. Baumann, W. Arlt, R. Schomäcker, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 474–483.
- [34] C. Fischer, R. Thede, W. Baumann, H.-J. Drexler, A. König, D. Heller, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 352–356.
- [35] D. Heller, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, B. Heller, J. You, W. Baumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 777–780; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 814–817.
- [36] D. Heller, J. Holz, H.-J. Drexler, J. Lang, K. Drauz, H.-P. Krimmer, A. Börner, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6816–6817.
- [37] A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, L477–L479.



- [38] a) C. R. Landis, J. Halpern, *Organometallics* **1983**, *2*, 840-842. b) J. Halpern, A. S. C. Chan, D. P. Riley, J. J. Pluth, *Adv. Chem. Ser.* **1979**, *173*, 16-25.
- [39] C. Fischer, S. Schulz, H.-J. Drexler, C. Selle, M. Lotz, M. Sawall, K. Neymeyr, D. Heller, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 81-88.
- [40] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746-1754.
- [41] C. Fischer, *Dissertation*, Universität Rostock, **2010**.
- [42] J. M. Townsend, J. F. Blount, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 269-271.
- [43] C. Fischer, A. König, H.-J. Drexler, D. Heller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 905-906.
- [44] C. Fischer, S. Selle, H.-J. Drexler, D. Heller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 907-908.
- [45] a) H. Mauser, *Formale Kinetik*, Experimentelle Methoden der Physik und Chemie, Bertelsmann Universitätsverlag, **1974**. b) J. Polster, *Reaktionskinetische Auswertung spektroskopischer Messdaten*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, **1995**.
- [46] The Mathworks Inc., MATLAB<sup>®</sup>, R2014B.
- [47] A. König, *Diplomarbeit*, Universität Rostock, **2010**.
- [48] a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567-2568. b) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946-5952.
- [49] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096-2107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007.
- [50] W. S. Knowles, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 222-225.
- [51] a) M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, *9*, 2653-2655. b) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518-8519.
- [52] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, *299*, 1691-1693.
- [53] a) W. Tang, X. Zhang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4159-4161. b) W. Tang, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1612-1614; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1492-1495. c) W. Tang, W. Wang, Y. Chi, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3509-3511; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3633-3655. d) W. Tang, D. Liu, X. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 205-207.
- [54] K. A. Connors, *Binding Constants – The Measurement of Molecular Complex Stability*, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- [55] A. Preetz, C. Kohrt, A. Meißner, S. Wei, H.-J. Drexler, H. Buschmann, D. Heller, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 462-468.
- [56] D. Steinborn, A. Harmsen, *Fundamentals of Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2012**.
- [57] a) S. Gatard, R. Celenligil-Cetin, C. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2808-2809. b) S. Gatard, C. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2007**, *26*, 6066-6075. c) S. Gatard, C. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2008**, *27*, 6257-6263. d) S. D. Timpa, C. M. Fafard, D. E. Herberta, O. V. Ozerov, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5426-5429. e) M. Puri, S. Gatard, D. A. Smith, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2011**, *30*, 2472-2482. f) S. D. Timpa, C. J. Pell, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14772-14779. g) S. D. Timpa, C. J. Pell, J. Zhou, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2014**, *33*, 5254-5262.
- [58] a) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322. b) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470. c) N. Miyaara, A. Suzuki, *J.C.S. Chem. Comm.* **1979**, 866-867. d) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376. e) E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823. f) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992-4998. g) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918-920.

- [59] a) E. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738-6764; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6870-6897. b) A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722-6737; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854-6869.
- [60] a) A. Suzuki, Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 894-901. b) R. Rossi, F. Bellina, M. Lessi, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 6969-7025. c) C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027-3043. d) A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Mañas, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622-4643. e) A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, 4759-4763. f) E. I. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, **2002**. g) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066. h) G. P. F. van Strijdonck, M. D. K. Boele, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1073-1076. i) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483. j) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-524; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519. k) R. F. Heck, *Pure and Appl. Chem.* **1978**, *50*, 691-701.
- [61] a) C. Vila, M. Giannerini, V. Hornillos, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1361-1367. b) M. García-Melchor, A. A. C. Braga, A. Lledós, G. Ujaque, F. Maseras, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2626. c) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020-4028. d) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550-9561.
- [62] A. J. Burke, C. S. Marques, *Catalytic Arylation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [63] a) T. Kurahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 1058-1070. b) B. Zheng, F. Tang, J. Luo, J. W. Schultz, N. P. Rath, L. M. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6499-6504. c) A. Wilsily, F. Tramutola, N. Owston, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5794-5797. d) G. A. Molander, O. A. Argintaru, I. Aron, S. D. Dreher, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5783-5785. e) V. B. Phapale, D. J. Cárdenas, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1598-1607. f) V. B. Phapale, E. Buñuel, M. García-Iglesias, D. J. Cárdenas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8790-8795; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8946-8951. g) L. Ackermann, R. Born, J. H. Spatz, D. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7216-7219; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7382-7386. h) A. S. Steffen, M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **2005**, *24*, 4057-4064. i) S. Ikeda, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 511. j) J. Montgomery, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 467-473.
- [64] a) A. Zucca, L. Maidich, L. Canu, G. L. Petretto, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, G. J. Clarkson, J. P. Rourke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5501-5510. b) C. Scriban, D. S. Glueck, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. G. Di Pasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2006**, *25*, 5757-5767. c) B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, M. Manassero, S. Gladiali, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1879-1888. d) D. M. Crumpton-Bregel, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9442-9456. e) V. P. Ananikov, S. A. Mitchenko, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 290-295. f) C. Jia, D. Piao, J. Oyamada, W. Lu, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Science* **2000**, *287*, 1992-1995.
- [65] a) N. Yoshikai in *Chemistry of Organoiron Compounds* (Hrsg.: I. Marek, Z. Rappoport), WILEY-VCH, Chichester, **2014**, Kap. 12, S. 499-538. b) M. Guisán-Ceinos, F. Tato, E. Buñuel, P. Calle, D. J. Cárdenas, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1098-1104. c) N. Tewari, N. Maheshwari, R. Medhane, H. Nizar, M. Prasad, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1566-1568. d) E. Nakamura, N. Yoshikai, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6061-6067. e) S.-Y. Zhang, Y.-Q. Tu, C.-A. Fan, F.-M. Zhang, L. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8761-8765; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8917-8921. f) Z. Li, R. Yu, H. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7497-7500; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7607-7610. g) G. Cahiez, V. Habiak, C. Duplais, A. Moyeux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4364-4366; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4442-4444. h) A. Fürstner, R. Martin, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 624-629. i) C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**,

- 104, 6217-6254. j) B. Scheiper, M. Bonnekeßel, H. Krause, A. Fürstner, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3943-3949. k) M. Nakamura, K. Matsuo, S. Ito, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686-3687. l) M. Tamura, J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1487-1489.
- [66] a) S. Chen, Y. Li, J. Zhao, X. Li, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1198-1206. b) L. Zhang, J. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2409-2413. c) J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1013-1025. d) S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11748-11749. e) J. Wu, L. Zhang, K. Gao, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 5260-5263. f) R. Shintani, T. Yamagami, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4799-4801. g) X. Wang, B. S. Lane, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4996-4997. h) K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2229-2231. i) B. Sezen, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13244-13246. j) J. C. Lewis, S. H. Wiedemann, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 35. k) R. B. Bedford, M. E. Limmert, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8669-8682. l) T. Ishiyama, J. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12043-12044.
- [67] a) T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Organometallics* **2008**, *27*, 2918-2921. b) N. S. Townsend, A. B. Chaplin, M. A. Naser, A. L. Thompson, N. H. Rees, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8376-8389. c) S. D. Pike, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12832-12835.
- [68] S. T. H. Willems, P. H. M. Budzelaar, N. N. P. Moonen, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1310-1320.
- [69] P. Ren, S. D. Pike, I. Pernik, A. S. Weller, M. C. Willis, *Organometallics* **2015**, *34*, 711-723.
- [70] A. Preetz, W. Baumann, H.-J. Drexler, C. Fischer, J. Sun, A. Spannenberg, D. Heller, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1979-1982.
- [71] T. Yamagata, K. Tani, Y. Tatsuno, T. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 466-468.
- [72] V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1553-1582.
- [73] a) A. Frisch, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 674-688; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 680-695. b) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350-4386.
- [74] a) B. Gabriele, R. Mancuso, G. Salerno, P. Plastina, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 756-759. b) T. Hama, D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4976-4985.
- [75] a) K. M. Krebs, S. Freitag, H. Schubert, B. Gerke, R. Poettgen, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4628-4638. b) B. E. Rios, P. Sood, Y. Klichko, M. Koutha, D. Powell, M. Lattman, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6677-6682. c) A. R. O'Connor, S. A. Urbin, R. A. Moorhouse, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2009**, *28*, 2372-2384. d) M. D. Walter, R. A. Moorhouse, S. A. Urbin, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9055-9069. e) E. S. Rudakov, V. L. Lobachev, R. I. Rudakov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, *10*, 1-6. f) D. J. Mabbott, B. E. Mann, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 294-299.
- [76] a) H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 6429-6433. b) H. Brunner, L. Wagenhuber, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 259-268.
- [77] P. Cao, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4104-4106; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4270-4272.
- [78] a) A. Preetz, C. Kohrt, H.-J. Drexler, A. Torrens, H. Buschmann, M. G. Lopez, D. Heller, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2073-2080. b) K. Fagnou in *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* (Hrsg.: P. A. Evans), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, Kap. 9, S. 173-190.
- [79] G. Makado, T. Morimoto, Y. Sugimoto, K. Tsutsumi, N. Kagawa, K. Kakiuchi, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 299-304.
- [80] a) S. Wei, J. Pedroni, A. Meißner, A. Lumbroso, H.-J. Drexler, D. Heller, B. Breit, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12067-12076. b) A. Lumbroso, P. Koschker, N. R. Vautravers, B. Breit, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2386-2389. c) A. Lumbroso, N. R. Vautravers, B. Breit, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5498-5501.
- [81] A. Meißner, *Dissertation*, Universität Rostock, **2015**.
- [82] A. Meißner, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, A. König, D. Heller, *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 169-180.
- [83] A. Meißner, A. König, H.-J. Drexler, R. Thede, W. Baumann, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14721-14728.
- [84] C. Fischer, A. König, A. Meißner, R. Thede, C. Selle, C. Pribbenow, D. Heller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5849-5855.
- [85] J. E. Dennis, D. M. Gay, R. E. Welsch, *ACM T. Math. Software* **1981**, *7*, 369-383.
- [86] a) J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 131-132. b) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1711-1732.
- [87] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446.
- [88] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 942; *Angew. Chem.* **1968**, *24*, 1034-1035.
- [89] T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [90] a) J. M. Brown, *Organometallics* **2014**, *33*, 5912-5923. b) A. Aloui, F. Delbecq, P. Sautet, C. De Bellefon, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2012**, *363-364*, 214-222. c) J. M. Brown in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Bd. 3 (Hrsg.: J. de Vries, C. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, Kap. 31, S. 1073-1103. d) H.-J. Drexler, W. Baumann, T. Schmidt, S. Zhang, A. Sun, A. Spannenberg, C. Fischer, H. Buschmann, D. Heller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1184-1188; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1208-1212. e) T. Schmidt, W. Baumann, H.-J. Drexler, A. Arrieta, D. Heller, *Organometallics* **2005**, *24*, 3842-3848. f) H.-J. Drexler, S. Zhang, A. Sun, A. Spannenberg, A. Arrieta, A. Preetz, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2139-2150. g) S. Feldgus, C. R. Landis, *Organometallics* **2001**, *20*, 2374-2386. h) C. R. Landis, S. Feldgus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2863-2866; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2985-2988. i) S. Feldgus, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12714-12727. j) C. R. Landis, P. Hilfenhaus, S. Feldgus, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8741-8754. k) J. M. Brown, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 25-41. l) J. M. Brown, P. A. Chaloner, D. Parker, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *196*, 355-369.
- [91] T. Schmidt, Z. Dai, H.-J. Drexler, M. Hapke, A. Preetz, D. Heller, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1170-1180.
- [92] a) T. Imamoto, K. Tamura, Z. Zhang, Y. Horiuchi, M. Sugiyama, K. Yoshida, A. Yanagisawa, I. D. Gridnev, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1754-1769. b) I. D. Gridnev, T. Imamoto, *Chem. Commun.* **2009**, *48*, 7447-7464. c) I. D. Gridnev, T. Imamoto, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 633-644. d) K. Rossen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4611-4613; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4747-4749. e) I. D. Gridnev, N. Higashi, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4631-4632. f) I. D. Gridnev, T. Imamoto, *Organometallics* **2001**, *20*, 545-549. g) M. Yasutake, I. D. Gridnev, N. Higashi, T. Imamoto, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1701-1704. h) H. Heinrich, R. Giernoth, J. Bargon, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **2001**, 1296-1297. i) I. D. Gridnev, Y. Yamanoi, N. Higashi, H. Tsuruta, M. Yasutake, T. Imamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 118-136. j) R. Giernoth, H. Heinrich, N. J. Adams, R. J. Deeth, J. Bargon, J. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12381-12382.
- [93] a) B. McCulloch, J. Halpern, M. R. Thomas, C. R. Landis, *Organometallics* **1990**, *9*, 1392-1395. b) J. Halpern in *Asymmetric Synthesis*, 5. Aufl. (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press,

- Orlando, **1985**, Kap. 2, S. 41-69. c) A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5952-5954.
- [94] T. Schmidt, Z. Dai, H.-J. Drexler, W. Baumann, C. Jäger, D. Pfeifer, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4469-4471.
- [95] D. Heller, H.-J. Drexler, J. You, W. Baumann, K. Drauz, H.-P. Krimmer, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5196-5203.
- [96] J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 344-346.
- [97] a) R. Kadyrov, T. Freier, D. Heller, M. Michalik, R. Selke, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1745-1746. b) H. Bircher, B. R. Bender, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 293-298. c) J. M. Brown, P. A. Chaloner, G. A. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 664-666.
- [98] a) D. Heller, H. Buschmann, H. Neumann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 175-181. b) D. Heller, H. Buschmann, *Topics in Catalysis* **1998**, *5*, 159-176. c) D. Heller, H. Buschmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1852-1854; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1964-1967.
- [99] D. Heller, R. Thede, D. Haberland, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, *115*, 273-281.
- [100] D. Heller, *Habilitation*, Universität Greifswald, **1999**.
- [101] T. Schmidt, *Dissertation*, Universität Rostock, **2007**.
- [102] W. M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: Boca Raton (Florida), **2011**.
- [103] M. J. Frisch *et al.* *Gaussian 09*, revision A.1; Gaussian Inc.: Wallingford CT, **2009**.
- [104] a) A. Salzer in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Hrsg.: W. A. Herrmann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, Kap. 2, S. 8-28. b) S. Herzog, J. Dehnert, K. Lühder in *Technique Of Inorganic Chemistry, Vol. VII* (Hrsg.: H. B. Jonassen, A. Weissberger), John Wiley & Sons, New York, **1968**, Kap. 5, S. 119-149.
- [105] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2397-2407.
- [106] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [107] T. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, *D65*, 148-155.
- [108] H. Mauser, *Z. Naturforschg.* **1968**, *23b*, 1021-1025.